

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



École Nationale Polytechnique

Département De Génie De L'environnement

Laboratoire Des Sciences Et Techniques De L'environnement

Mémoire Du Projet De Fin D'Etudes

En vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie de l'Environnement

Thème

Traitement d'un sol par oxydations multiples

GUITOUN Safa

Sous la direction de : Mme S.AIT HAMOUDI Maitre de recherche B (CRAPC)

Présenté et soutenu publiquement le (15/06/2017)

Composition du Jury :

Président de jury: Mr A. NAMANE

Examinatrice: Mme J.ARRAR

Promotrice: Mme S.AIT HAMOUDI

Co-promotrice: Mlle H. OURIACHE

Maitre de conférences A (ENP)

Maitre de conférences A (ENP)

Maitre de recherche B (CRAPC)

Doctorante (ENP)

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



École Nationale Polytechnique

Département de Génie de l'Environnement

Laboratoire des sciences et techniques de l'environnement

Mémoire du Projet de Fin d'Etudes

En vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie de l'Environnement

Thème

Traitement d'un sol par oxydations multiples

GUITOUN Safa

Sous la direction de : Mme S.AIT HAMOUDI Maitre de recherche B (CRAPC)

Présenté et soutenue publiquement le (15/06/2017)

Composition du Jury :

Président de jury: Mr A. NAMANE

Examinatrice: Mme J.ARRAR

Promotrice: Mme S.AIT HAMOUDI

Co-promotrice: Mlle H. OURIACHE

Maitre de conférences A (ENP)

Maitre de conférences A (ENP)

Maitre de recherche B (CRAPC)

Doctorante (ENP)

ملخص

تلوث التربة عن طريق الهيدروكربونات النفطية بما في ذلك المركبات المستمرة هي مشكلة بيئية بسبب تلوث التربة والمياه الجوفية الفرعية وتأثيرها على الحيوانات والنباتات وصحة الإنسان. العلاج عن طريق الأكسدة المتقدمة هو الأسلوب المفضل في ضوء التكلفة والأداء التدهور.

الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو دراسة جدوى العلاج عن طريق الأكسدة الكيميائية فنتون وفنتون- لايك دون تعديل الرقم الهيدروجيني للتربة الملوثة بالنفط والغاز. وتركز الدراسة التجريبية على تأثير وضع الحقن (واحدة أو متعددة) من بيروكسيد الهيدروجين (مؤكسد) على كفاءة إزالة الهيدروكربونات من التربة.

كلمات البحث: معالجة التربة، الهيدروكربونات، التدهور، الأكسدة الكيميائية، الأكسدة متعددة، المؤكسد.

Abstract

Contamination of soils by petroleum hydrocarbons and especially persistent compounds is an environmental problem due to the pollution of subsoil and groundwater and its impact on wildlife and human health. Oxidation is a technique of choice in view of the costs and performance of degradations.

The main objective of this work is to study the feasibility of a modified Fenton and Fenton-like chemical oxidation treatment without pH adjustment of a soil polluted by hydrocarbons. The experimental study focuses on the influence of the mode of injection (single or multiple) of hydrogen peroxide (oxidant) on the efficiency of the removal of total hydrocarbons from the soil.

Keywords: soil remediation, hydrocarbons, degradation, chemical oxidation, Multiple oxidation, oxidant.

Résumé

La contamination des sols par les hydrocarbures pétroliers et notamment les composés persistants 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. La remédiation par l'oxydation avancée constitue une technique de choix au vu des coûts et des performances de la dégradation des hydrocarbures.

L'objectif principal de ce travail est d'étudier la faisabilité d'un traitement chimique par oxydations Fenton et Fenton-like modifiés sans ajustement de pH d'un sol pollué par des hydrocarbures. L'étude expérimentale porte essentiellement sur l'influence du mode d'injection (simple ou multiple) du peroxyde d'hydrogène (oxydant) sur l'efficacité de l'enlèvement des hydrocarbures totaux du sol.

Mots clés : remédiation des sols, hydrocarbures, dégradation, oxydation chimique, oxydation multiple, oxydant.

Dédicace

Je dédie ce mémoire A :

A mon Père Bachir

*Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour,
L'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu
Pour vous.*

*Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et
Nuit pour mon éducation et mon bien être.*

*Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as
Consentis pour mon éducation et ma formation.*

A ma très chère mère Boussaid Ouiza

*Affable, honorable, aimable : Tu représentes pour moi le
Symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et
L'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et
De prier pour moi.*

*Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours
Pour mener à bien mes études.*

A Lacuid Mohamed Oussama

A mon chère frère : Mohamed

A mes sœurs : Chaima et Maria

A ma meilleure amie : Messai Insaf

A toute ma famille

A toutes mes amies

REMERCIEMENTS

Je remercie tout d'abord **ALLAH** le tout puissant de m'avoir donné le courage de surmonter les moments les plus difficiles de ma vie et la volonté de mener à terme ce travail.

Ce travail a été réalisé au laboratoire des sciences et techniques de l'environnement du département de Génie de l'environnement de L' ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE D'ALGER.

Cette page est destinée à remercier toutes les personnes qui m'ont aidée tout au long de ce parcours un peu particulier.

J'adresse mes remerciements à **M^{me} Souhila AIT HAMOUDI**, pour m'avoir encadrée et conseillée pendant toute la réalisation de ce travail.

Toute mon gratitude s'adresse à **M^{lle} Hadjer OURIACHE**, doctorante au niveau du département, Génie de l'environnement à l'E.N.P pour sa gentillesse, sa présence et son aide durant tout le long de ces mois.

Je remercie Monsieur **Mr A. NAMANE** Maître de conférences à l'E.N.P, pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant le jury, qui aura à juger le présent travail.

Je remercie **Dr J. ARRAR** Maître de Conférences au département Génie de l'Environnement à l'E.N.P, pour sa patience, sa gentillesse, ses conseils et ses remarques avisés pour que ce travail puisse être mené à terme. Je la remercie également pour m'avoir soutenue tout au long de la thèse avec patience et disponibilité et pour avoir accepté d'examiner ce mémoire.

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

Table de matière

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Nomenclatures	
Introduction	13

Chapitre 1 : Etude bibliographique

1.1. Pollution des sols	16
1.1.1. Pollution diffuse et pollution ponctuelle	16
1.2. Les polluants du sol	16
1.2.1. Généralités sur les hydrocarbures	18
1.2.1.1. Hydrocarbures aliphatiques saturés	18
1.2.1.2. Hydrocarbures aliphatiques insaturés	18
1.2.1.3. Hydrocarbures aromatiques	19
1.2.2. Impact des hydrocarbures sur le sol	19
1.2.3. Effets éco toxicologiques des hydrocarbures	20
1.2.3.1. Effets sur les propriétés biologiques	20
1.2.3.2. Effets sur le végétal	20
1.2.3.3. Effets sur l'homme	20
1.3. Procédés de traitements des sols	21
1.3.1. Les traitements biologiques	21
1.3.2. Les traitements physiques	21
1.3.3. Les traitements thermiques	21
1.3.4. Les procédés chimiques	22
1.3.4.1. Lavage des sols in-situ	22
1.3.4.2. Procédés d'oxydation chimique	22
1.3.4.2.1. Procédés d'oxydation avancée	22
a. Procédés Fenton	24
a.1. Mécanisme de décomposition du réactif de Fenton	24
a.2. Influence des paramètres opératoires	25
b. traitement par fenton	27
b.1. Traitement par Fenton conventionnel et modifié	27
b.2. Traitement par Photo-Fenton	29

b.3.Traitement par Fenton - like	30
1.4. Oxydation chimique par les oxydants usuels	31
1.4.1. Généralités	31
1.4.2. Principe	32
1.4.3. Oxydants usuels	33
1.4.3.1. Persulfate	34

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

2.1. Dispositif expérimental	37
2.2. Caractéristiques physico-chimiques du sol	37
2.2.1. Analyse granulométrique	37
2.2.2. Texture	38
2.2.3. pH	38
2.2.4. Taux d'humidité	38
2.2.5. Matière organique totale	39
2.2.6. Carbone organique	39
2.2.7. Perméabilité	40
2.2.8. Masse volumique et Porosité	41
2.2.9. Extraction des hydrocarbures	41
2.2.10. Détermination des TPH	41
2.2.11. Nutriments	42
2.2.12. Nitrites.....	42
2.2.13. Nitrates.....	42
2.2.14. Azote ammoniacal	42
2.2.15. Phosphore	42

Chapitre 3 : Résultats et discussion

3.1. Caractéristiques physico-chimiques du sol	44
3.2. Traitement du sol	46
3.2.1. Traitement par Fenton à pH neutre	48
3.2.1.1. pH	48
3.2.1.2. Enlèvement des hydrocarbures	49
3.2.2. Traitement par oxydation fenton modifié	52
A. Influence du fer en poudre	46

A.1.pH	52
A.2.Enlèvement des hydrocarbures.....	53
B. Influence du citrate de fer	54
B.1.pH	54
B.2.Enlèvement des hydrocarbures	55
C. Influence du fer en poudre et le persulfate de sodium	58
C.1.pH	58
C.2. Enlèvement des hydrocarbures	59
D. Influence du fer en poudre et l'EDTA	61
D.1. Variation de pH	61
D.2. Enlèvement des hydrocarbures.....	62
Conclusion générale.....	65
Références bibliographiques	68
Annexes.....	79

Liste des figures

Figure 1-1 : Répartition des familles de polluants identifiées dans les sols ou dans les nappes des sites pollués évalués début 2012.....	18
Figure 1-2 : Oxydation de composés organiques par réaction Fenton.....	25
Figure 2-1 : Triangle des textures.....	38
Figure 2-2 : Schéma de principe d'un perméamètre à charge constante.....	41
Figure 3-1 : Variation du pH en fonction du temps au cours de l'oxydation Fenton.....	48
Figure 3-2 a, b : Evolution de l'oxydation de TPH en fonction du temps à différent rapport de $[H_2O_2]/[Fe]$	50
Figure 3-3 : Comparaison des différents rendements après trois jours de traitement au cours de l'oxydation Fenton à pH neutre.....	51
Figure 3-A.1 : Variation du pH en fonction du temps au cours de l'oxydation Fenton-like modifié, $[H_2O_2]/[Fe \text{ en poudre}]$	52
Figure 3-A.2 : Evolution de l'oxydation de TPH en fonction du temps au cours de l'oxydation Fenton-like modifié, $[H_2O_2]/[Fe \text{ en poudre}]$	53
Figure 3-B.1 : Variation du pH en fonction du temps au cours de l'oxydation Fenton-like modifié, $[H_2O_2]/[Citrate \text{ de fer}]$	55
Figure 3-B.2 : Evolution de l'oxydation de TPH en fonction du temps au cours de l'oxydation Fenton-like modifié, $[H_2O_2]/[citrate \text{ de fer}]$	56
Figure 3-B.3 : Comparaison des différents rendements avec et sans ajout de catalyseur après trois jours de traitement.....	57
Figure 3-C.1 : Variation du pH en fonction du temps au cours de l'oxydation Fenton-like modifié, $[H_2O_2]/[Fe \text{ en poudre}]/[persulfate \text{ de sodium}]$	58
Figure 3-C.2 : Evolution de l'oxydation de TPH en fonction du temps au cours de l'oxydation Fenton-like modifié, $[H_2O_2]/[Fe \text{ en poudre}]/[persulfate \text{ de sodium}]$	60
Figure 3-D.1 : Variation du pH en fonction du temps au cours de l'oxydation Fenton-like modifié, $[H_2O_2]/[Fer \text{ en poudre}]/[EDTA]$	61
Figure 3-D.2 : Evolution de l'oxydation de TPH en fonction du temps au cours de l'oxydation Fenton-like modifié, $[H_2O_2]/[Fer \text{ en poudre}]/[EDTA]$	62
Annexes :	
Figure 1 : la distribution granulométrique cumulée des particules du sol.....	80
Figure 2 : Analyse granulométrique du solide par tamisage et sédimentométrie du LCTP.....	81
Figure 3 : Courbe d'étalonnage des Nitrites.....	85
Figure 4 : Courbe d'étalonnage des Nitrates.....	86
Figure 5 : courbe d'étalonnage de l'Azote Ammoniacal.....	88
Figure 6 : Courbe d'étalonnage du Phosphore.....	89

Liste des tableaux

Tableau 1-1 : Toxicités des éléments traces envers les animaux et végétaux.....	17
Tableau 1-2 : Potentiels standards d'oxydoréduction des oxydants résiduels	32
Tableau 3-1 : Caractéristiques physico-chimiques du sol.....	45
Tableau 3-2 : Conditions opératoires des différents essais d'oxydations Fenton.....	47

Liste des abréviations

AC : agent chélates.

BPC : biphényles polychlorés.

BTEX : Benzène, Toluène, Ethyl-benzène et xylène.

COV : Composés organiques volatiles.

COT : Composés organiques totaux.

DO : Densité optique.

EDTA : Acide éthylène diamine tétra-acétique.

EPA : Agence de protection de l'environnement.

FM : Fenton modifié.

HAP : Hydrocarbures aromatiques polycycliques.

LCTP : Laboratoire centrale des travaux public.

LSTE : Laboratoire science et technique de l'environnement.

PH : Potentiel d'hydrogène.

POA : Procédés d'oxydation avancée.

TPH : Hydrocarbures pétroliers totaux

Nomenclatures

λ : Longueur d'onde.....	(nm)
β : 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	(%)
[S₂O₈⁻²] : Concentration de persulfate.....	(g/kg)
CU : coefficient d'uniformité.	
ϵ : porosité du sol.	

Introduction générale

Introduction générale

Le sol est le support de la vie terrestre. Il résulte de la transformation de la couche superficielle de la roche-mère, la croûte terrestre, dégradée et enrichie en apports organiques par les processus vivants. Il est ainsi à la fois le support et le produit du vivant.

Le sol est une source non renouvelable. Il joue un rôle prépondérant dans la qualité des eaux de l'air et de la chaîne alimentaire et est un milieu de transit, de stockage et de transport de nombreuses substances quelle que soit leur nature : organique ou inorganique.

La pollution des sols est une problématique d'actualité. Les polluants se sont accumulés au fil du temps au niveau des sols où ils atteignent des teneurs supérieures à celles des fonds géochimiques (**Bonnard, 2010**). Avec son impact direct sur l'environnement et par conséquent, sur la santé des hommes, des animaux et des végétaux, la pollution des sols est un véritable problème qui mobilise autant les pouvoirs politiques que les citoyens.

L'industrie pétrolière, reste aujourd'hui la plus grande source de pollution de tous les écosystèmes, en particulier celle des sols et des sous-sols. De nombreux déversements accidentels ou réguliers d'hydrocarbures ont bouleversé les écosystèmes des sols par leurs toxicités, et leurs mutagénèses, portant atteinte à la biodiversité des systèmes biotiques du sol et par la suite à la santé humaine (**Gobat et al., 2010**).

Plusieurs techniques de traitements sont utilisées pour la réhabilitation des sols pollués par les hydrocarbures. Un nombre important de recherches ont porté sur une nouvelle classe de traitements. Les procédés d'oxydation avancée (POA) et les procédés intégrés font l'objet de bon nombre de recherches pour l'amélioration des rendements dans le domaine de la bioremédiation du sol vu leur faible coût et facilité d'utilisation et de mise en œuvre. Ces technologies ont déjà montré leur potentiel dans le traitement de polluants organiques toxiques et récalcitrants.

Parmi les POA, le procédé Fenton-like est parmi les plus répandus. Son usage pour la remédiation des sols contaminés a reçu récemment une attention soutenue à cause de sa capacité à oxyder une large gamme de contaminants. Ce processus est bien documenté et implique la décomposition du peroxyde d'hydrogène catalysé par le fer ou autres éléments de transition qui mènent à la production d'un radical hydroxyle.

L'objectif principal de cette étude est de déterminer la faisabilité et les performances de l'oxydation Fenton-like à pH neutre et modifié d'un sol pollué par les hydrocarbures, en utilisant le peroxyde d'hydrogène comme oxydant, et d'étudier l'influence du mode d'injection du peroxyde d'hydrogène sur l'efficacité de l'enlèvement des hydrocarbures totaux du sol.

L'oxydant est soit introduit en intégralité au début de la réaction (systèmes A), soit il est introduit séquentiellement avec la même quantité chaque 24 h pendant trois jours (systèmes B)

Notre présent travail est organisé de la manière suivante :

- En premier lieu, l'étude bibliographique sera consacrée à la pollution du sol particulièrement par les hydrocarbures et leur effet sur l'environnement, l'homme et les végétaux. Après on présentera brièvement les techniques de traitements qui sont utilisées pour la réhabilitation des sols pollués, faisant appel à des procédés thermiques, physiques, chimiques et biologiques.

On s'intéressera essentiellement aux procédés d'oxydation avancés et spécialement les procédés Fenton-like.

- Le deuxième chapitre est consacré à la description du matériel et des méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude. Les modes opératoires, les réactifs, les appareils de caractérisation du sol et d'analyse chimique sont présentés.
- Le troisième chapitre est consacré à l'ensemble des résultats obtenus dans le cas du traitement d'un sol pollué par les hydrocarbures par oxydations Fenton et Fenton-like sans ajustement de pH.

Nous terminons notre étude par une conclusion générale.

Chapitre 1

Pollution du sol et les techniques de traitements

Nombreuses sont les activités humaines qui durant des décennies ont rejeté dans l'environnement des quantités importantes de micropolluants, faute de techniques et de réglementation stricte en matière de protection. Ces micropolluants se sont accumulés au fil du temps au niveau des sols où ils atteignent des teneurs supérieures à celles des fonds géochimiques. Les hydrocarbures, les produits chlorés et les métaux lourds sont les principaux polluants trouvés dans les sols contaminés (**Bonnard, 2010**).

1.1.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 des 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, et des retombées atmosphériques (**Belghazi, 2006**).

1.1.1. Pollution diffuse et pollution ponctuelle

Les pollutions diffuses : elles se développent sur de grandes surfaces de sols. Elles proviennent généralement d'épandages de produits solides ou liquides (emploi d'engrais ou de pesticides en agriculture) ou de retombées atmosphériques. La dispersion puis l'accumulation de substances dangereuses sur ces sols donne ainsi des « sites uniformément contaminés » selon la norme **NF ISO 11074-1, 1997 (Outlaf, 2010)**.

Les pollutions ponctuelles : à l'inverse des pollutions diffuses, elles se distinguent par la présence ponctuelle dans les sols et sous-sols de substances dangereuses provenant généralement de déversements, de fuites ou de dépôt de déchets. Non confinées et en fortes concentrations, ces substances donnent naissance à des « sites localement contaminés » selon la norme **NF ISO 11074 -1, 1997 (Outlaf, 2010)**.

1.2. Polluants du sol

Les polluant du sol sont très variés et sont souvent toxiques pour l'homme (**Roger et Jacq, 2000**). On distingue parmi eux :

Les métaux lourds qui se trouvent être très néfastes pour la faune et la flore (**Tableau1.1**) ainsi que pour l'homme, peuvent à la fois être présents naturellement dans les sols ou le résultat d'activités humaines.

Tableau1-1 : Toxicités des éléments traces envers les animaux et végétaux (Yaron et al., 1996).

Toxique pour les végétaux	Toxique pour les animaux	Toxique pour les végétaux et les animaux
B	Ag	As
Cr	Hg	Be
Cu	Mo (5-20ppm)	Bi
F	Sb	Cd
Mn (<pH5)	Sn	Co
		Ni
		Pb

On peut rencontrer aussi une pollution sous forme inorganique. Ce genre de pollution se trouve principalement posé par les nitrates, les nitrites et l'ammonium (NO_2^- , NO_3^- , NO , N_2 , et NH_4^+) qui sont les formes minérales les plus courantes, l'azote peut former des complexes avec les substances ligneuses ou humiques qui s'adsorbent sur les argiles (**Baadj et Talah, 2016**).

Pour la pollution organique on peut citer : les hydrocarbures aromatiques polycycliques HAP, les polychlorobiphényle PCB, les huiles, les métaux lourds, les pesticides et herbicides,... Ils proviennent principalement : des activités industrielles (production d'énergie, métallurgie, industrie chimique...), urbaines (transport, gestion et traitement des déchets), et agricoles (utilisation de produits phytosanitaires).

Dans le cadre de ce travail, Nous nous intéresserons à la pollution organique et spécifiquement par les hydrocarbures. Cette pollution est une préoccupation majeure en raison du nombre de sites contaminés et de leur impact sur l'environnement et la santé humaine (**Baadj et Talah, 2016**).

L'analyse des polluants des sites et sols pollués, ou potentiellement pollués tel qu'illustré sur la figure 1-1 met en évidence l'importance de la pollution majoritaire par les hydrocarbures.

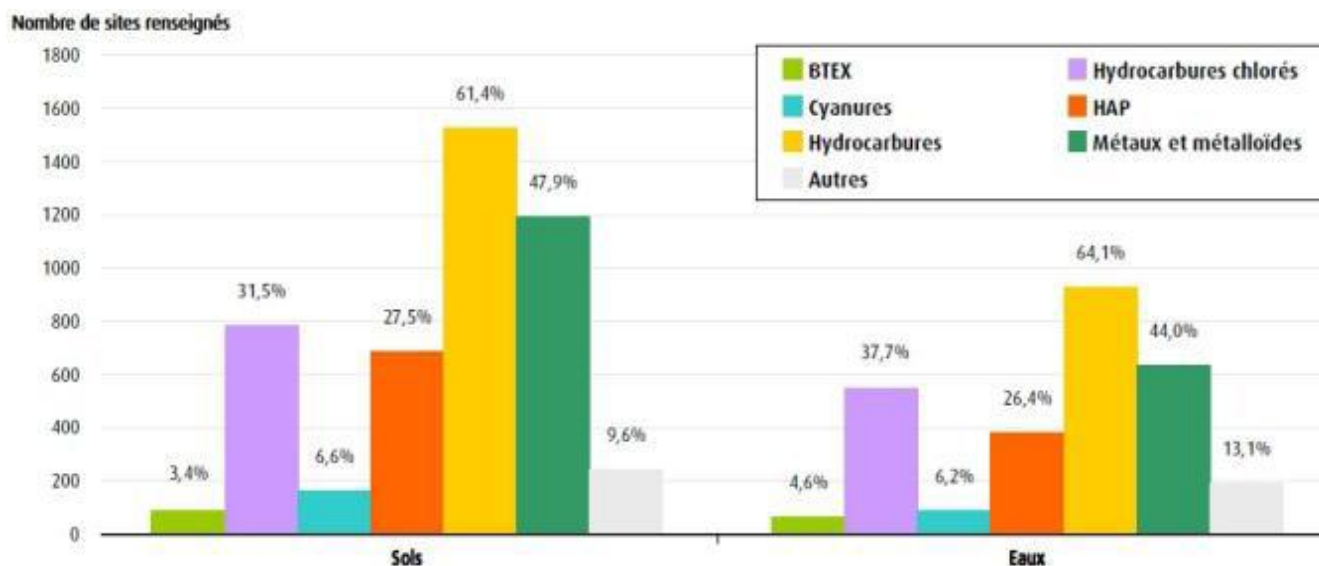


Figure 1-1 : Répartition des familles de polluants identifiées dans les sols ou dans les nappes des sites pollués évalués début 2012 (CGDD-SOeS., 2013) .

1.2.1. Généralités sur les 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.

1.2.1.1. 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 (iso alcanes) se caractérisent par des branchements qui les rendent résistants à la dégradation (Costes et Druelle., 1997).

1.2.1.2. 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 $C\equiv C$ (Costes et Druelle, 1997).

1.2.1.3. 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, éthyle-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**).

1.2.2. Impact des hydrocarbures sur le sol

Lorsque les hydrocarbures sont déversés sur le sol, les hydrocarbures légers s'évaporent selon les conditions et le type d'hydrocarbures, la température et le vent. Il n'est pas rare de voir 20 à 30% de l'évaporation de l'hydrocarbure. Les hydrocarbures qui ne s'évaporent pas se déplacent à travers le sol. La texture du sol et son humidité contenu déterminera à quelle vitesse et dans quelle mesure les hydrocarbures vont migrer dans le profil du sol (**Len et Gawel, 2001**).

Le mouvement d'hydrocarbures à travers le sol n'est pas homogène. En général, les hydrocarbures se déplacent en contact avec la matrice du sol. Si le sol est humide, le front d'hydrocarbures avance (les hydrocarbures se déplacent rapidement dans des conditions de sol humide). Lorsque les sols sont saturés (pores remplis d'eau), le mouvement d'hydrocarbures est réduite. De même, dans des conditions de sol sec le mouvement des hydrocarbures à travers le sol sera également réduit (**Len et Gawel, 2001**) Le déversement d'hydrocarbures dans le sol peuvent selon (**Len et Gawel, 2001**) affecter la structure du sol :

- ❖ Augmenter la capacité de rétention d'eau du sol.
- ❖ Réduire et détourner l'infiltration de l'eau dans le sol.
- ❖ Entrave à la circulation d'air et de l'eau dans la matrice du sol.
- ❖ Réduire l'échange d'ions cationique / anionique sur les agrégats du sol.

D'après **Rouquerol et al., (1987)**, les hydrocarbures enrobent les particules minérales et assurent leur dispersion. **Mettauer et al., (1987)**, **Fezani et Khide (2007)**, soutiennent l'idée que la présence des hydrocarbures améliorent la solubilité structurale du sol, accroissent sa rétention en eau et réduisent sa mouillabilité.

1.2.3. Effets éco toxicologiques des hydrocarbures

Le type d'hydrocarbure, la durée du contact, la quantité déposée et surtout le niveau de toxicité, influent sur l'importance de l'impact. Les hydrocarbures légers sont plus toxiques que les hydrocarbures lourds (**Fattal, 2008**). Les émissions d'hydrocarbures dans l'atmosphère et les divers biotopes terrestres et aquatiques provoquent d'importantes modifications dans les rapports entre les trois compartiments de la biosphère (**Ramade, 2007**).

1.2.3.1. Effets sur les propriétés biologiques

Dommeques et Mangenot (1970) ont affirmé qu'un sol imprégné par les hydrocarbures présente un très grand nombre de germes (bactéries, actinomycètes, champignons) revivifiables. **Rouquerol et al. (1987)** ont également avancé que l'imprégnation des sols en hydrocarbures a pour effets global une multiplication intense de la microflore en particulier des champignons, des bactéries et des levures dans certains cas les effets des hydrocarbures sur l'activité biologique du sol dépendent de leur nature, de leur concentration dans le sol et d'autres facteurs liés au milieu (**Duchaufour, 2001**)

1.2.3.2. Effets sur le végétal

Les effets toxiques des hydrocarbures sur les végétaux sont très divers selon les familles et ces effets peuvent également varier en fonction de la concentration (**Colin, 2000**), la « phytotoxicité » des hydrocarbures correspond à l'inhibition du développement de certains végétaux. Le sol est à la fois le support et le réservoir nutritif du végétal. L'effet phytotoxique des hydrocarbures a été observé à travers la diminution du taux de germination, les retards de la croissance et le rendement (**Chaineau et al., 1996**).

1.2.3.3. Effets sur l'homme

Les hydrocarbures sont susceptibles d'induire l'apparition de cancers chez les organismes qui leurs sont exposés par inhalation, ingestion, ou par contact. Les principaux hydrocarbures cancérigènes sont représentés par les HAP, HPT. Bien qu'ils ne soient pas de haute toxicité, ils présentent souvent une forte, voir une très forte cancérigénicité. La présence de substituant alkylés sur leurs molécules accroît leur pouvoir cancérigène tandis que leur halogénéation augmente leur toxicité pour les espèces animales (**Ramade, 1992**).

1.3.Procédés de traitements 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 de traitement.

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

1.3.1. Les traitements biologiques

Il existe plusieurs méthodes de traitement biologique. Parmi elles, il est possible de mentionner le bioréacteur, le compostage, le landfarming, le biopile, la phytoremédiation, le bioventing, le biosparging, la biofiltration, le bioslurping. Toutefois, la plupart de ces technologies ne sont pas efficaces pour le traitement des sols contaminés par des contaminants organiques persistants, ou encore ne sont pas économiquement intéressantes, leur niveau d'efficacité n'étant pas encore au point.

Les techniques de bioventilation/biodégradation et les biopiles ont été développées et sont comptées parmi les technologies de traitement des sols les plus performantes. (**Jorgensen et al., 2000**).

Deux processus permettent le traitement biologique, soit le métabolisme (les microorganismes utilisent les contaminants pour produire de l'énergie) et le cométabolisme (les contaminants ne servent pas à la croissance bactérienne, mais sont dégradés par l'activité métabolique avec d'autres molécules). Dans les deux cas, ce sont les microorganismes, principalement les bactéries, qui dégradent les polluants lors du traitement biologique (**Jorgensen et al., 2000**).

1.3.2. Les traitements physiques

Ils consistent soit à immobiliser les polluants, soit à apporter de l'énergie par voie thermique, mécanique ou électrique pour les dégrader ou les extraire (**Simonnot et Croze, 2008**). Les traitements physiques comprennent notamment le confinement, la stabilisation, l'incinération, la désorption thermique, l'extraction par volatilisation (ou venting).

1.3.3. Les traitements thermiques

Parmi les traitements thermiques existants, on compte la vitrification, la pyrolyse et la thermolyse. Ces procédés ne sont toutefois pas encore assez développés pour que leur utilisation soit préférable à celle de la désorption thermique ou de l'incinération. Les

traitements thermiques utilisent la chaleur pour dégrader les contaminants présents dans les sols contaminés (Myriam Dufresne, 2013).

1.3.4. Les procédés chimiques

Deux technologies chimiques seront présentées, l'oxydation chimique et le lavage des sols in-situ. L'extraction chimique et la réduction chimique sont également des technologies chimiques existantes, mais leur niveau d'efficacité à ce jour ainsi que les frais y étant associés ne sont pas compétitifs pour le moment. Alors que l'oxydation chimique est beaucoup plus répandue que le lavage des sols, cette dernière technologie a tout de même fait ses preuves au niveau de sa grande efficacité de traitement.

1.3.4.1. Lavage des sols in-situ

Le traitement des sols avec un solvant consiste, en d'autres mots, à laver les sols. Les contaminants adsorbés sur les sols s'accrochent aux solvants ou à l'eau, dépendamment du type de lavage, permettant aux sols d'être réutilisés sur le site. Cette méthode de traitement n'est pas couramment employée. Ce procédé ne s'applique pas de façon in-situ. Le lavage à l'eau nécessite préalablement un tri granulométrique, permettant de séparer les particules fines des particules grossières. Les particules fines sont ensuite acheminées vers une phase aqueuse (ou autre solution de traitement privilégiée). Lorsque les contaminants adsorbés aux sols en sont séparés, la solution aqueuse est ensuite traitée. Pour augmenter l'efficacité du traitement à l'eau, des AC et surfactants sont ajoutés à la solution liquide, de même que des acides et des bases, de l'eau chaude et de la vapeur (Colombano et al, 2010).

1.3.4.2. 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).

1.3.4.2.1. Procédés d'oxydation avancée

Les procédés d'oxydation avancée sont très attrayants pour la remédiation des sols et sites contaminés par les produits organiques persistants, ou réfractaires dans des délais très

courts. Ces 20 dernières années de nombreux travaux de recherche se sont focalisés sur les POA (**Haddou, 2010**).

Les procédés d'oxydation avancée ont été définis en 1987 par **Glaze et al.** comme des procédés de traitement opérant à température et pression ambiante, dans lesquels les composés organiques thermodynamiquement instables sont éliminés (**Pera-Titus et al., 2004**). Ces procédés, faisant appel à des intermédiaires radicalaires, en particulier les radicaux hydroxyles $\bullet\text{OH}$ (**Benatti et al, 2006**), ils sont caractérisés par un électron libre unique à la place d'une paire d'électrons, sont utilisés en tant qu'agents oxydants. Le radical hydroxyle $\bullet\text{OH}$ ($E^\circ = 2,8 \text{ V/ENH}$ à 25°C) est un oxydant très réactif dont le pouvoir oxydant est le plus élevé après celui du fluor. Ce pouvoir oxydant très élevé confère au radical hydroxyle la possibilité d'attaquer quasiment tous les substrats organiques, organométalliques et minéraux (**Crini et Badot, 2007**). Il est d'autre part relativement non sélectif, et réagit rapidement avec la plupart des composés organiques. Dans le cas des alcènes et des composés aromatiques, les constantes de vitesse sont de l'ordre de $10^9 - 10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ (**Buxton et al., 1988 ; Haag et Yao, 1992**). Ce radical permet d'oxyder, voire de minéraliser, des contaminants organiques qui sont réfractaires à une dégradation par des oxydants plus classiques, tels que le peroxyde ou l'ozone, avec des temps de réaction de quelques minutes à quelques heures.

Les POA sont utilisés lorsque les techniques d'oxydation conventionnelle chimique et biologique sont insuffisantes pour atteindre l'objectif recherché, lorsque la cinétique du procédé est lente ou lorsque les polluants sont réfractaires aux procédés d'oxydation conventionnelle et/ou que leur oxydation conduit à la formation d'intermédiaires stables et plus toxiques que la molécule initiale. Les POA sont généralement plus performants, bien que certains d'entre eux produisent également des sous-produits réfractaires et que la dépense énergétique et/ou en réactifs supplémentaires est souvent un frein à leur utilisation industrielle (**Golich et Bahnemann, 1997**).

Les procédés d'oxydation avancée sont largement utilisés pour les raisons suivantes :

- Efficacité à éliminer les polluants organiques indépendamment de leur nature et de leur composition très variables ;
- Absence de déchets secondaires, c'est-à-dire pas de production d'autres composés toxiques (**Oturan et al.2008**) ;
- Utilisation de produits facilement dégradables (**Glaze et al, 1987, Oturan et al., 2008**).

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

a. 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.

Le peroxyde d'hydrogène, H₂O₂, est habituellement couplé à des catalyseurs métalliques afin de produire des radicaux hydroxyles beaucoup plus puissants, le plus courant étant l'ion ferreux Fe²⁺.

L'utilisation de H₂O₂ et des sels de fer présente beaucoup d'avantages comparé à d'autres oxydants dans la mesure où le peroxyde d'hydrogène est relativement peu coûteux, assez facile à gérer et ne pollue pas l'environnement. Les sels de fer sont également bon marché et ne constituent pas un problème pour l'environnement. Aucune toxicité n'a été observée chez l'homme, et ce même à des doses élevées de fer (**Ganz et Hecpidin, 2003**) à l'instar des autres sels qui peuvent engendrer une nouvelle pollution et rendre toxique le milieu car beaucoup d'entre eux sont toxiques même à l'état de traces.

a.1.Mécanisme de décomposition du réactif de Fenton

La réaction spontanée entre les sels ferreux (Fe²⁺) et le peroxyde d'hydrogène en milieu acide passe par l'oxydation des ions ferreux et la formation des radicaux hydroxyles (·OH)



Elle peut être suivie par plusieurs réactions (2-5).





Cette série de réactions présente seulement les réactions majoritaires dans le procédé Fenton où le fer joue le rôle d'un catalyseur, sans prendre en considération les produits intermédiaires qui sont principalement des espèces bi-nucléaires (**Daneshvar et al., 2007**).

Le fer peut se trouver présent initialement dans le procédé Fenton sous deux formes ferreux Fe^{2+} ou ferriques Fe^{3+} , mais la vitesse de dégradation du polluant est plus faible dans le cas du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ que celui de $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$. Cela est dû à l'étape de réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} avant la production des $\cdot\text{OH}$ (**Simon, 2004**).

Le schéma ci-dessous montre le processus de la réaction fenton, il est a noté que le succès de ce traitement dépend soigneusement de l'optimisation des conditions opératoires :

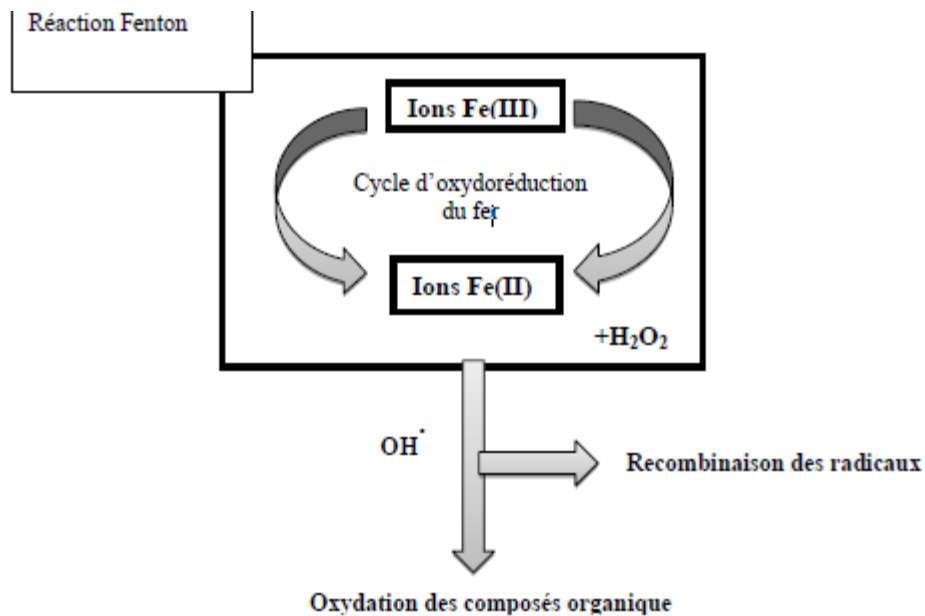


Figure 1-2 : Oxydation de composés organiques par réaction Fenton (**Venny et al., 2012**).

a.2. Influence des paramètres opératoires

Le succès des traitements par oxydation Fenton dépend soigneusement de l'optimisation des conditions opératoires. Son efficacité dépend de plusieurs facteurs :

❖ Température

La température améliore la vitesse des réactions impliquées dans le mécanisme d'oxydation Fenton (**loi d'Arrhénius**). Elle favorise aussi la décomposition de H₂O₂ en oxygène et eau, en particulier au-delà de 60°C. Il n'y a pas de consensus sur l'effet de la température (valeur optimale ou valeur la plus haute préférable), mais en général des températures supérieures à 60°C ne sont pas utilisées (**Khamaruddin et al., 2011**).

❖ pH

La réaction de Fenton s'applique de façon optimale à un pH compris entre 2,5 et 4 (**Gallard et al.1998**). En effet, en dessous du pH 2,5, trois mécanismes vont diminuer l'efficacité de la réaction :

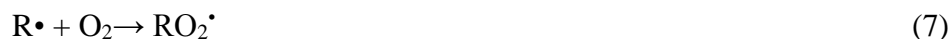
- La formation de complexe ferreux,
- L'inhibition de la réaction entre Fe²⁺ et H₂O₂ (**Sanz et al., 2003**),
- L'accroissement à faible pH du rôle de piègeur de radicaux du peroxyde d'hydrogène.
- D'autre part au-delà de pH 5, la formation de complexes ferriques peut également inhiber la réaction.

❖ Oxygène dissous

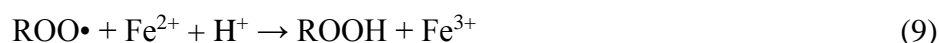
L'oxygène dissous provoque d'abord une oxydation directe de Fe(II) :



Cependant cette réaction est assez lente en milieu acide (**Haddou, 2010**). L'oxygène dissous est aussi à l'origine de la formation de radicaux peroxydes organiques ROO[•] suivant la réaction (7)



Ces derniers sont à leur tour impliqués dans les réactions suivantes (**Legrini et al., 1993**)





Ces radicaux contribuent donc également à l'oxydation de Fe(II) et à la formation des radicaux peu actifs $\text{HO}_2\cdot$, mais d'un autre côté ils limitent la réaction de dimérisation des radicaux $\text{R}\cdot$.

Ainsi l'effet net de l'oxygène dissous peut être positif ou négatif selon les conditions opératoires utilisées, mais généralement il ne modifie que peu le taux de minéralisation atteint (**Haddou, 2010**). Par ailleurs, certaines réactions, notamment celles mettant en jeu les radicaux $\text{HO}_2\cdot$ et $\text{O}_2^-\cdot$ produisent de l'oxygène moléculaire avec des constantes de vitesse non négligeables (entre 10^5 et $10^{10} \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$) et il est donc difficile de travailler en l'absence totale d'oxygène dissous (**Flotron, 2004**).

❖ Concentration des réactifs – rapport $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$

Une augmentation de la concentration en fer accélère la cinétique d'oxydation sans toutefois influencer le rendement de celle-ci. Au contraire, une élévation de la quantité de peroxyde d'hydrogène additionnée entraîne un accroissement de l'efficacité de dégradation sans influence notable sur la cinétique (**Neyens et al., 2003**).

Une dégradation optimale avec une cinétique rapide peut donc être obtenue en augmentant la concentration des deux réactifs. Toutefois, travailler en présence d'un très grand excès de réactifs peut devenir un facteur limitant, le fer ferreux et le peroxyde d'hydrogène pouvant se comporter comme des pièges à radicaux.

b. Traitement par oxydation Fenton

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**).

b.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 $55\text{-}76 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$



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 radiaux 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 Cl^- , Br^- , F^- , SO_4^{2-} ou PO_4^{2-} ;
- 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**).

b.2.Traitement par 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 H_2O_2 peut se photolyse pour générer également des radicaux $\bullet OH$ 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 $Fe(OH)^{2+}$ (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 Fe^{3+}/UV (i.e. sans ajout de H_2O_2). Toutefois, la production de radicaux, et donc la dégradation des polluants, est plus limitée avec un tel système qu'en présence de H_2O_2 . Une fois la production de radicaux initiée, les réactions de propagation et de terminaison sont ensuite similaires à celles du système Fenton (Flotron, 2004).

b.3. 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 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 ($\alpha-FeOOH$), l'hématite ($\alpha-Fe_2O_3$) ou encore la magnétite (Fe_3O_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 Fe^{2+} libre (i.e. uniquement hydraté par six molécules d'eau $[Fe^{II}(H_2O)_6]^{2+}$), au voisinage de la neutralité (pH 7), les formes $Fe(OH)^+$ et $Fe(OH)_2$ deviennent non négligeables, et à pH supérieur à 8, le fer ferreux précipite sous forme de $[Fe(OH)_2](s)$. Ainsi, en milieu neutre (Gallard et al., 1998) ont montré que le fer (II) réagit principalement sous la forme de $Fe(OH)^+$ suivant la réaction :



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 ($55-76 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$), 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 Fe^{2+} ($k_1=55-76 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$) (**Gallard, 1998**). Beaucoup d'auteurs considèrent que la décomposition de H_2O_2 suit un mécanisme radicalaire similaire à celui postulé en homogène (**Lin et Gurol, 1998 ; Kwan et Voelker, 2003**).

Cette dernière méthode sera utilisée dans le cadre de ce travail car au vu des travaux précités, elle présente plus d'avantages par rapport aux deux autres méthodes. Parmi eux :

- L'hétérogénéisation du réactif de Fenton est une solution prometteuse pour rendre le procédé fenton plus rentable, plus respectueux de l'environnement et plus simple à mettre en œuvre, et par conséquent plus accessible dans les pays en développement.
- La décomposition du peroxyde d'hydrogène plus rapide en milieu neutre et la réaction de fenton est favorisée pH neutre.
- Constante cinétique beaucoup plus élevée que celle de fenton modifiée et conventionnel.

1.4.Oxydation chimique par les oxydants usuels

1.4.1. 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 HPT, 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.

1.4.2. 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_2/H^+ à $\text{pH} = 0$ et à 25°C .

Tableau 1-2 : Potentiels standards d'oxydoréduction des oxydants résiduels (ITRC, 2005 ; Siegrist, 2001)

Oxydant	Couple redox	Demi-équation électronique	$E^\circ(\text{V})$
Dioxygène	$\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \leftrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	1.2
Dichlore	Cl^-/Cl_2	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2 \text{Cl}^-$	1.4
Permanganate	$\text{MnO}_2/\text{MnO}_4^-$	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	1.7

Peroxyde d'hydrogène	H_2O/H_2O_2	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow 2 H_2O$	1.8
Persulfate	$SO_4^{-2}/S_2O_8^{-2}$	$S_2O_8^{-2} + 2e^- \leftrightarrow 2 SO_4^{-2}$	2.0
Ozone	O_2/O_3	$O_3 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow O_2 + H_2O$	2.1
Radical sulfate	SO_4^{-2}/SO_4^\bullet	$SO_4^\bullet + e^- \leftrightarrow SO_4^{-2}$	2.5
Radical hydroxyle	$H_2O/^\bullet OH$	$2^\bullet OH + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow 2 H_2O$	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_2 (g) et H_2O ou en Cl_2 (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. 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**).

1.4.3. Oxydants usuels

Parmi les oxydants usuels : le permanganate de potassium ($KMnO_4$), l'ozone (O_3), persulfate de sodium ($Na_2S_2O_8$) et peroxyde d'hydrogène (H_2O_2).

Dans le cadre de ce travail nous nous sommes intéressés au persulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2).

1.4.3.1. Persulfate

Le persulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) est utilisé depuis peu dans le traitement des sols et des eaux en raison de sa réactivité contrôlable, de l'absence de sous-produits toxiques et de sa facilité de mise en œuvre. Il se présente sous forme de cristaux blancs et possède une forte solubilité dans l'eau ($0,556 \text{ kg L}^{-1}$ à 20°C). L'utilisation de persulfate est de plus en plus préconisée ces dernières années, les ions $\text{S}_2\text{O}_8^{-2}$ présentant une grande stabilité dans le sol et les eaux (**Mahmoud, 2014**). Le persulfate peut réagir par oxydoréduction ou par voie radicalaire. L'oxydation par le persulfate ne produit pas de chaleur et ne s'accompagne donc pas d'un dégagement de gaz toxiques. Son transport et sa manipulation sont beaucoup moins dangereux qu'avec le peroxyde H_2O_2 . C'est un oxydant lent et sa réaction peut donc être contrôlée.

Les ions $\text{S}_2\text{O}_8^{-2}$ peuvent être activés par la chaleur (Eq 23) (**House, 1962**) ou par un cation métallique tel que Fe^{2+} (Eq 24) (**Travina et al., 1999**) pour générer des radicaux sulfates (**Huie et al., 1991 ; Liang et Guo, 2012**) selon les équations 14 et 15 avec des constantes cinétiques respectives de l'ordre de 10^{-5} s^{-1} à 70°C et $20 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ (**Liang et Guo, 2012**) :



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

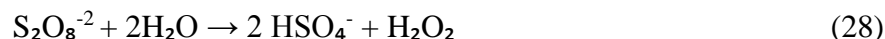


L'activation du persulfate par Fe^{2+} ou H_2O_2 nécessite d'injecter les deux réactifs de façon à ce qu'ils entrent en contact dans la zone polluée avant qu'ils se décomposent ou réagissent avec d'autres composés.

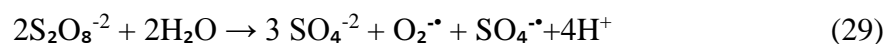
L'hydrolyse de l'ion persulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{-2}$ se traduit par une diminution du pH (**Van Eldik et Harris, 1980**) et est décrite par les équations (26) et (27) :



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 et Guo, 2012**).



Pour rendre le milieu alcalin, la soude NaOH, la chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (**Liang et Guo, 2012**) ou encore le carbonate de sodium Na_2CO_3 (**Bennedsen et al., 2012**) sont généralement utilisés.

L'oxydation par le persulfate est appliquée pour dégrader une très large gamme de contaminants organiques, tels que les éthylènes chlorés, les éthanes chlorés, les chlorophénols, le bisphénol 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**).

Chapitre 2

Matériel et méthodes

Ce chapitre est consacré à la description du matériel et des méthodes utilisées pour la détermination des paramètres de suivi du traitement d'un sol pollué par du gasoil âgé, ainsi que les méthodes utilisées d'analyses pour la caractérisation du sol à traiter.

Le sol étudié provient d'un prélèvement effectué en 2012 à l'école nationale polytechnique d'Alger, selon la norme AFNORX31100 à une profondeur de 20 cm. Le sol tamisé avec un tamis de 0,8 mm d'ouverture a été pollué par les hydrocarbures pétroliers au niveau du Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement (LSTE) du département Génie de l'Environnement à une concentration de $(31,0 \pm 0,1)$ g/kg sol sec. Le sol a été conservé à une température de 4°C jusqu'à son utilisation.

2.1. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental, à l'échelle laboratoire est composé essentiellement des microcosmes d'une capacité de 100 ml, contenant 50g de sol pollué par des hydrocarbures à traiter. Ces systèmes sont fermés et recouverts de papier aluminium pour éviter tout contact avec la lumière et par conséquent la photo-oxydation. Ils sont disposés sur un agitateur (**WiseShake SHO-2D**) durant 72 heures à température ambiante sous une agitation de 150tr/min. L'agitation est en continu. Nous introduisons le peroxyde d'hydrogène soit séquentiellement soit en intégralité, système B et A respectivement.

2.2. Caractéristiques physico-chimiques du sol

2.2.1. Analyse granulométrique

La répartition selon la taille est obtenue par analyse granulométrique par la méthode du tamisage et sédimentométrie « La sédimentométrie représente un essai géotechnique qui complète l'analyse granulométrique par tamisage, elle s'applique à des diamètres de particules inférieurs à 80µm. La méthode se base sur la loi de Stokes qui exprime la vitesse moyenne de sédimentation d'une particule sphérique dans un liquide visqueux en fonction du diamètre de cette particule. L'essai de sédimentométrie s'effectue selon la norme NF P94-056» (**annexe 1**).

Le tamisage 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.

2.2.2. 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.

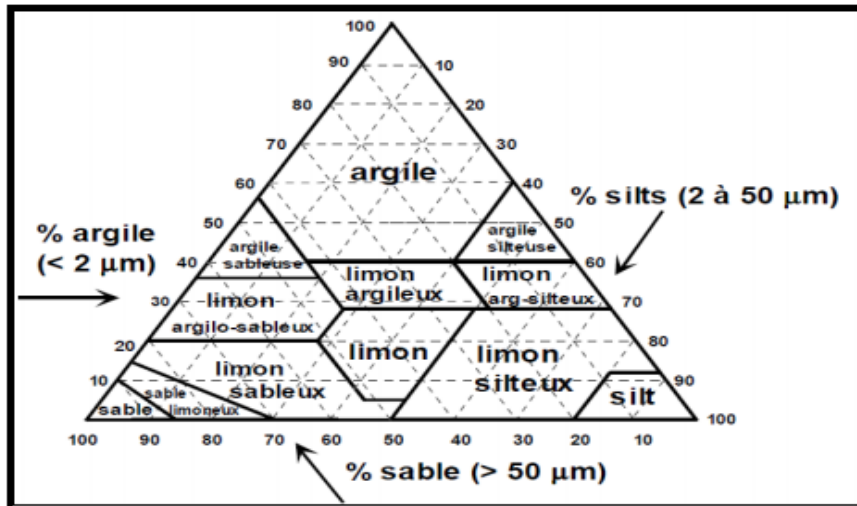


Figure2-1 : Triangle des textures (USDA, 1999)

2.2.3. pH

Le pH du sol est déterminé selon la norme (NF ISO 10 390) comme suit : 5g de sol sont mélangé avec 50 ml d'eau distillée. Le mélange est agité pendant quelques minutes, puis laissé reposer jusqu'à la décantation. A l'aide d'un pH-mètre, le pH de la solution en contact avec le sol est mesuré.

2.2.4. 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 :

$$H(\%) = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100$$

Avec :

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

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

2.2.5. 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 creuset et mis dans l'étuve à 105°C pendant une heure, pour ensuite être introduit dans un four à 550°C pendant 20 minutes, la matière organique totale est égale à :

$$MO(\%) = \frac{m_2 - m_3}{m_1} \times 100$$

Avec :

m_1 : masse initiale de prise d'essai (g).

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

m_3 : masse de la prise d'essai après calcination au four (g).

MO : Matière organique en pourcentage (%).

2.2.6. 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 diphenylamine. Le carbone organique est calculé à partir de l'équation suivante :

$$CO \% = \frac{y-x}{p} \times 0.615$$

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.

2.2.7. Perméabilité

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

L'échantillon est saturé au préalable 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 dans le tube de "h₁ et h₂" correspondant à la perte de charge. On remarque que le niveau d'eau baisse avec une vitesse suffisamment lente, pour pouvoir 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 t₁ et t₂, soient h₁ et h₂, on aura la perméabilité qui est égale à :

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

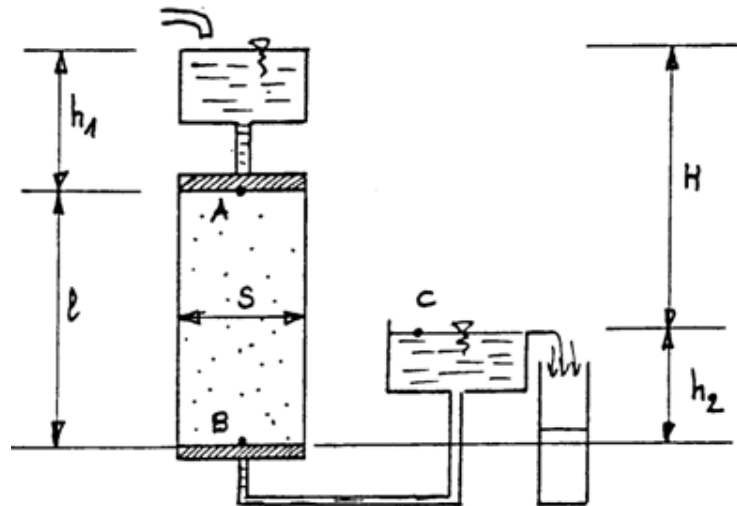


Figure 2-2 : Schéma de principe d'un perméamètre à charge constante

2.2.8. 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 (**annexe 2**)

2.2.9. Extraction des hydrocarbures du sol

L'extraction des hydrocarbures du sol a été réalisée dans un extracteur à ultrason à température ambiante (40° C) 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 rota-vapeur (**Annexe 3**).

2.2.10. Détermination des TPH

La mesure des TPH se fait après évaporation à l'aide d'un rota-vapeur de la solution extraite par l'ultrason par la méthode du bi-lavage. Les ballons sont pesés avant et après évaporation, le résidu trouvé est les TPH contenu dans les 2g de sol.

2.2.11. Nutriments

Les méthodes de dosage des nutriments sont effectuées après leur extraction de la matrice du sol en mélangeant (**annexe 2**).

2.2.12. Nitrites

Selon la norme (**ISO 677-NF EN 26777**), les nitrites sont dosés par la méthode de réactif de diazotation (**annexe 3**). La diazotation de l' amino-4-benzènesulfonamide par les nitrites en milieu acide et sa copulation avec le dichlorure de N-(naphtyl-1) diamino-1,2-éthane donne un complexe coloré pourpre susceptible d'un dosage colorimétrique à la longueur d'onde $\lambda = 537$ nm (**annexe 2**).

2.2.13. Nitrates

Selon la norme (**NF T 90 102**), les nitrates sont transformés en dérivé nitro-phénol-sulfonique coloré au moyen de l'acide sulfophénique par la méthode de réactif sulfophénique, la lecture se fait à l'aide d'un spectromètre à une longueur d'onde de 440nm (**annexe 4**).

2.2.14. Azote ammoniacal

Selon la norme (**NF 90-015**), l'azote ammoniacal est dosé par le réactif de Nessler. En présence d'hydroxyde de potassium ou de sodium, il se produit une réaction entre les ions NH_4^+ et le réactif de Nessler (iodo-mercurate de potassium alcalin) avec formation d'un composé de coloration variant du rouge au brun. L'ajout dans le milieu réactionnel de tartrate double de potassium et de sodium a pour rôle d'éviter la formation d'un trouble dû à l'interférence du calcium et du magnésium présents dans la solution du sol (**annexe 4**).

2.2.15. Phosphore

Le phosphore est dosé selon la norme (**NF EN 1189**). Les ions orthophosphates en solution acide (H_2SO_4) et en présence d'ions molybdate d'ammonium et le tartrate double d'antimoine et de potassium, forment un complexe d'antimonylphosphomolybdate qui, après réduction par l'acide ascorbique, donne un complexe de molybdène fortement coloré en bleu susceptible d'un dosage colorimétrique à la longueur d'onde $\lambda = 800$ nm (**annexe 4**).

Chapitre 3

Résultats et discussions

La pollution du sol par les hydrocarbures et leur réhabilitation sont des sujets d'actualité dans le domaine de l'environnement et du développement durable. En effet, les hydrocarbures sont les polluants majoritaires du sol qui peuvent être cancérigènes, mutagènes, toxiques et surtout difficilement biodégradables pour certains d'entre eux tels les : HPA, PCB,...

L'objectif principal de ce travail est d'étudier la faisabilité d'un traitement chimique par oxydations Fenton à pH neutre et Fenton-like modifié d'un sol sujet à une ancienne pollution par les hydrocarbures à une concentration de 31g/kg de sol sec. Les essais sont réalisés dans des microcosmes gaz-solides d'une capacité de 100ml avec un taux d'humidité de 30% sous des conditions abiotiques à température ambiante et une agitation en continu pour étudier l'influence du mode d'injection de l'oxydant sur l'efficacité de l'enlèvement des hydrocarbures totaux du sol.

Dans une première étape, nous avons déterminé la dose optimale du peroxyde d'hydrogène puis étudié l'influence de l'enrichissement du sol en fer selon un rapport optimal 15/4. Nous avons ensuite déterminé les performances de l'oxydation Fenton-like modifié selon que l'on utilise un chélate, l'Ethylène-diamine-tétra-acétate (EDTA) ou un oxydant, le persulfate de sodium.

Tous les systèmes ont été recouverts avec du papier aluminium pour éviter les effets de la photo-oxydation.

Le sol présent dans les erlenmeyer est stérilisé par le diacide $HgCl_2$ pour inhiber toute activité microbienne et nous permettre de suivre la dégradation des hydrocarbures du sol associé à l'oxydation chimique.

Le procédé de la remédiation des sols passe au préalable par la caractérisation du sol

Le suivi de l'efficacité du traitement du sol par oxydation chimique simple et multiple passe par des prélèvements tous les 24 heures pour la détermination du pH et des hydrocarbures totaux résiduels (TPH) dans le sol.

3.1. Caractéristiques physico-chimiques du sol

Le sol étudié provient d'un prélèvement effectué en 2012 à l'école nationale polytechnique d'Alger, selon la norme **AFNORX31100** à une profondeur de 20 cm. Le sol tamisé avec un tamis de 0,8 mm d'ouverture a été pollué par un gazoil âgé au niveau du Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement (LSTE) du département Génie de

l'Environnement à une concentration de $(31,0 \pm 0,1)$ g/kg sol sec. Le sol a été conservé à une température de 4°C jusqu'à son utilisation.

Les caractéristiques physico-chimiques du sol étudié sont présentées dans le tableau 1. La détermination de ces caractéristiques est d'une grande importance puisqu'elle nous donne une idée préliminaire sur l'occupation de l'espace pour un traitement donné et des différentes possibilités et options pour le choix d'un traitement approprié.

Tableau 3-1 : Caractéristiques physico-chimiques du sol

pH	7.21	Argile(%)	15.11
Hu(%)	3.11	Limons(%)	28.89
MO(%)	5.82	Sable(%)	56
CO(%)	2.08	Perméabilité (cm/s)	5.56×10^{-5}
NO⁻²(g/g)	0.98×10^{-6}	Texture	Limono-sableuse
NO⁻²₃(g/g)	1.020×10^{-4}	D₁₀ (µm)	15
NH⁺⁴(g/g)	0.600×10^{-6}	D₆₀ (µm)	160
N_T (g d'azote/g)	2.37×10^{-5}	Cu (D₆₀/D₁₀)	10.66
P_T (g de phosphore/g)	0.53×10^{-6}	ρ (g/Cm³)	1.61
C/N/P	132188/100/1	porosité	0.41
X (UFC/g sol)	3×10^3	Fer (%)	1.68

L'analyse granulométrique par tamisage et sédimentométrie réalisée au Laboratoire LCTP d'Alger mettent en évidence un sol fin de texture limono-sableuse en référence au triangle textural (**USDA, 1999**) (Annexe 4).

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} m/s et 10^{-5} m/s (**Robert, 1996**). Le coefficient de perméabilité est de 10^{-2} à 10^{-3} m/s pour les graviers et gravillons et de 10^{-9} à 10^{-12} 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 est légèrement alcalin et appartient à l'intervalle optimal de biodégradation compris entre 5 et 9. Il est donc favorable pour la croissance des microorganismes autochtones dégradeurs des hydrocarbures (**Gray, 2000**).

Les sols contiennent des taux de matière organique, généralement compris entre 0,5 et 10% (**Brusseau, 1989**). La teneur en matière organique du sol peut être associée aux organismes vivants, aux débris d'origine végétale et animale, aux substances humiques, ... Elle peut être également d'origine anthropique (pesticides, engrais, hydrocarbures, ...). Par ailleurs, La détermination du carbone organique total (COT) nous permet d'évaluer la quantité de matière organique présente dans des échantillons de sols. Il est calculé en multipliant la teneur en carbone par un coefficient de 1,72 dans le cas des sols agricoles (**Abri, 2013**).

Dans notre cas, la teneur en matière organique du sol étudié est élevée. Elle est essentiellement d'origine anthropique du fait d'une ancienne pollution artificielle par du gasoil.

Les teneurs intrinsèques du sol en nutriments indispensables à l'activité et au développement des micro-organismes sont très faibles en référence au rapport molaire C/N/P dans l'éventualité d'un traitement biologique. En effet, **Kwock et Loh, (2002)** préconisent un rapport molaire optimal de C/N/P à 100/10/1.

3.2. Traitement du sol

La remédiation d'un sol pollué par du gasoil à raison de 3,1% depuis 2012 est réalisé dans des microcosmes gaz-solide contenant 50-100g de sol contaminé stérile durant 72 heures.

Le but de notre travail est d'étudier la faisabilité d'un traitement chimique par oxydations Fenton à pH neutre et Fenton-like modifiés d'un sol pollué par des hydrocarbures. L'étude expérimentale porte essentiellement sur l'influence du mode d'injection (simple ou multiple) du peroxyde d'hydrogène (oxydant) sur l'efficacité de l'enlèvement des hydrocarbures totaux du sol. L'oxydant est soit introduit en intégralité au début de la réaction (systèmes A), soit il est introduit séquentiellement avec la même quantité chaque 24 h pendant trois jours (systèmes B), tels que illustré dans le tableau 3-2.

Tableau 3-2 : Conditions opératoires des différents essais d'oxydations Fenton

Réaction	Systèmes		Conditions	Mode d'introduction de l'oxydant H ₂ O ₂	Paramètres de mesure
Oxydation fenton à pH neutre	1	A ₁	Sol 100g + Hgcl ₂ (4%) + H ₂ O (30%) + H ₂ O ₂ [H ₂ O ₂] / [Fe]= 10/1 et 15/1 Agitation=150 tours/min Température ambiante Temps 72 heures	Introduction intégrale d'un volume V d'oxydant (H ₂ O ₂) au début	pH TPH
		B ₁		Introduction séquentielle chaque 24h d'un volume V/3	
Oxydation Fenton like modifié	2	A ₂	Sol 50g+ Hgcl ₂ (4%) + H ₂ O (30%) +Fer en poudre + H ₂ O ₂ [H ₂ O ₂]/ [Fe] =15/4 Agitation=150tours/min Température ambiante Temps 72 heures	Introduction intégrale d'un volume V d'oxydant (H ₂ O ₂) au début	
		B ₂		Introduction séquentielle chaque 24h d'un volume V/3	
	3	A ₃	Sol 50g + Hgcl ₂ (4%) + H ₂ O (30%) + Citrate de Fer + H ₂ O ₂ [H ₂ O ₂]/[C ₆ H ₅ FeO ₇] =15/4 Agitation=150tours/min Température ambiante Temps 72 heures	Introduction intégrale d'un volume V d'oxydant (H ₂ O ₂) au début	
		B ₃		Introduction séquentielle chaque 24h d'un volume V/3	
	4	A ₄	Sol 50g + Hgcl ₂ (4%) + H ₂ O (30%) + Fer en poudre + Persulfate de sodium+ H ₂ O ₂ [H ₂ O ₂]/[Fer]/[Na ₂ S ₂ O ₈]= 15/4/4 Agitation=150 tours/min Température ambiante Temps 72 heures	Introduction intégrale d'un volume V d'oxydant (H ₂ O ₂) au début	
		B ₄		Introduction séquentielle chaque 24h d'un volume V/3	
	5	A ₅	Sol 50g + Hgcl ₂ (4%) + H ₂ O (30%) + Fer en poudre + EDTA+ H ₂ O ₂ [H ₂ O ₂] / [Fer]/ [EDTA]= 15/4/4 Agitation=150 tours/min Température ambiante Temps 72 heures	introduction intégrale d'un volume V d'oxydant (H ₂ O ₂) au début	
		B ₅		Introduction séquentielle chaque 24h d'un volume V/3	

Des études antérieures dans le cadre de la thèse de Doctorat Ouriache, ont mis en évidence des variations non significatives dans l'évolution des TPH et du peroxyde résiduels

au-delà de 72 heures de traitement. Les différents essais d'oxydation ont été dupliqués. Des prélèvements sont effectués tous les 24 heures pour le suivi du pH et des TPH.

Les différents essais effectués sont regroupés dans le tableau 3-2.

3.2.1. Traitement par Fenton à pH neutre :

Dans une première étape, nous essayerons de déterminer la dose optimale de peroxyde d'hydrogène en considérant les rapports molaires peroxyde d'hydrogène/fer naturel de 10/1 et 15/1 correspondant aux systèmes A₁ et B₁ respectivement. Plusieurs études indiquent que l'oxydation des hydrocarbures par le réactif Fenton à pH neutre est optimale pour un rapport H₂O₂/Fer de 10/1 (Kullik et al., 2006. Nam et al., 2001). Les travaux entrepris dans le cadre de la thèse de **Doctorat** d'Ouriache donnent un rapport molaire optimal de 15/1 comparés aux rapports de H₂O₂/Fer de 10/1 à 20/1.

3.2.1.1. pH :

La variation du pH au cours du temps dans les quatre systèmes est présentée sur la figure 3-1. Nous remarquons que l'oxydation Fenton s'accompagne d'une augmentation de pH pour les quatre systèmes. Le mode d'injection et la quantité de peroxyde d'hydrogène introduite affectent peu le pH initial qui passe de 7,2 à 7,45 - 7,5. A la fin du traitement, le pH atteint des valeurs comprises entre 7,7 et 7,9.

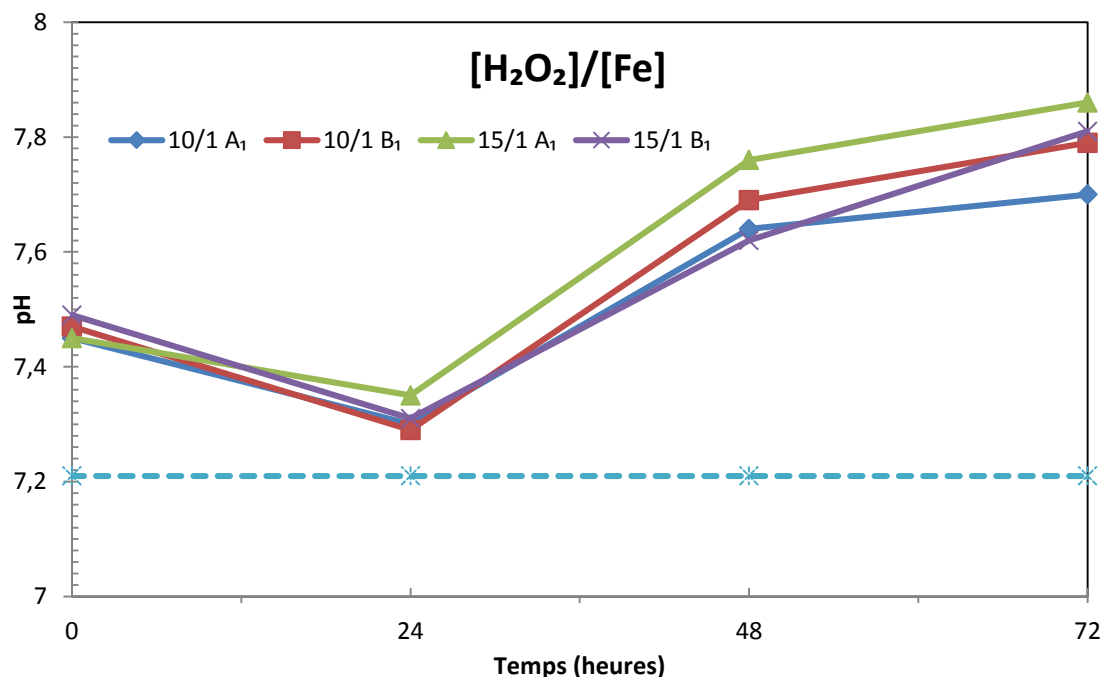


Figure3-1 : Variation du pH en fonction du temps au cours de l'oxydation Fenton.

La chute du pH dans le traitement de Fenton est un fait établi puisque les réactifs de Fenton, c'est-à-dire H_2O_2 et Fe^{+2} sont intrinsèquement acides (acide faible) (**Huling et Pivertz 2006**).

Dans notre cas, l'augmentation du pH est probablement dû à la dégradation du peroxyde d'hydrogène c'est-à-dire présence des radicaux $\cdot\text{OH}$ dans le milieu réactionnel, suivant la réaction (a) (**sherwood et al., 2014**) :



Le pH reste dans la zone de neutralité (légèrement alcalin 7-8) qui est favorable au développement des microorganismes dégradeurs des hydrocarbures pétroliers, pour une éventuelle biodégradation. (**Landstedt et al., 2006 ; Nam et al., 2001 ; Lee et al., 2001**)

3.2.1.2. Enlèvement des hydrocarbures :

Le suivi temporel de l'influence de la teneur en H_2O_2 et du mode d'injection pour les quatre systèmes étudiés met en évidence une importante dégradation des hydrocarbures totaux du sol tel qu'illustrés sur la figure 3-2 a, b.

Une importante diminution de la pollution après 72 h de traitement est observée pour l'ensemble des systèmes. Toutefois cette diminution ne semble pas influencée par le mode d'injection utilisé qui à priori affecte la cinétique de dégradation des TPH du sol.

A la fin du traitement, les meilleurs taux de dégradation sont observés pour le rapport 15/1 de l'ordre $18,0 \pm 0,1 \text{g/kg}$ de sol sec. Dans ce cas, le fer naturel du sol a joué le rôle de catalyseur et a réagi avec le peroxyde injecté pour libérer les radicaux $\cdot\text{OH}$ en concordance avec les travaux de **Goi et al. (2006)**. L'augmentation du rapport pondéral $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fer}$ de 10/1 à 15/1 améliore le rendement d'élimination de TPH dans le sol.

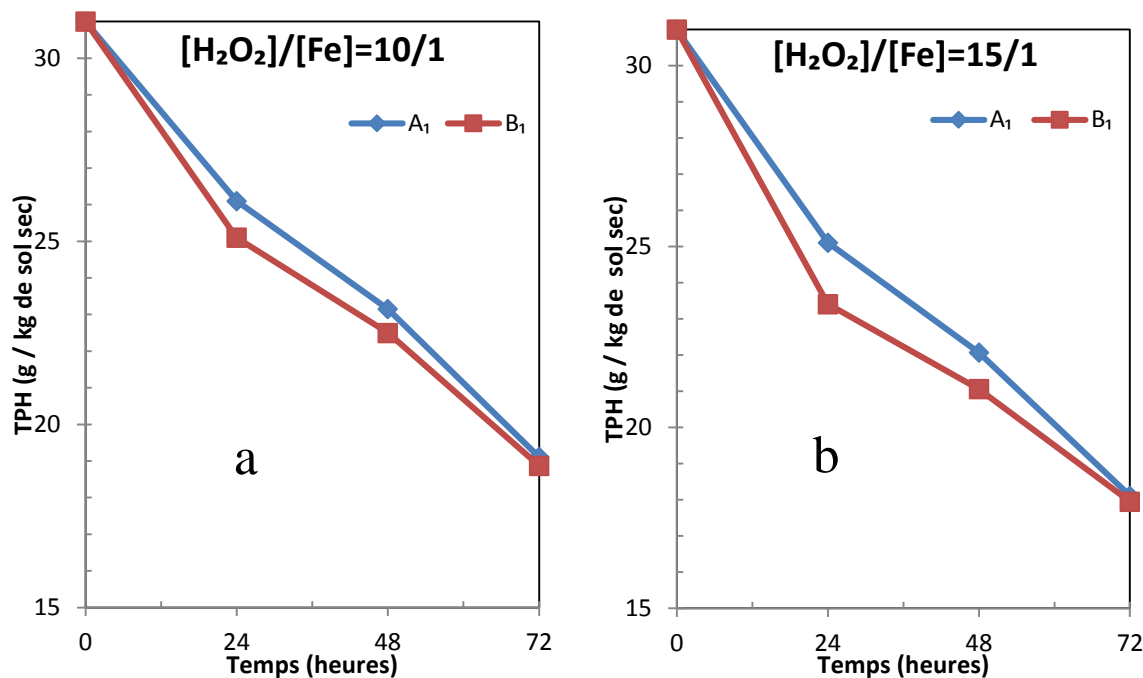


Figure 3-2 a, b : Evolution de l'oxydation de TPH en fonction du temps à différent rapport de $[H_2O_2]/[Fe]$.

Nam et al. (2001) mettent en évidence dans le cas des HAP, un rapport optimal massique de 10:1 tandis **Valderrama et al. (2009)** (**Xu et al., (2011)**) mettent en évidence un rapport massique de 20/1.

Xu et al. (2011) observent une élimination maximale des TPH de 24% un rapport optimal molaire de 210/1 et une efficacité du même ordre (23%) pour rapport molaire de 42/1.

Petigara et al. (2002) ont indiqué que les radicaux $\bullet OH$ sont produits efficacement pour de faibles rapport H_2O_2/Fer .

Walling (1975) a émis l'hypothèse qu'un excès de peroxyde d'hydrogène pourrait concurrencer les substances organiques vis-à-vis des radicaux hydroxyles $\bullet OH$, réduisant ainsi leur efficacité et l'oxydation des composés organiques. Cette hypothèse est en accord avec les travaux de **Petigara et al. (2002)** qui suggèrent l'existence d'un rapport $H_2O_2 /$ contaminants organiques optimal pour l'oxydation efficace de ces contaminants qui varie en fonction de la réactivité des composés organiques vis-à-vis des radicaux $\bullet OH$.

Ainsi, la concurrence entre H_2O_2 et les substances organiques pour le $\bullet OH$ suggère qu'il existe un rapport H_2O_2 /contaminant optimal pour l'oxydation efficace des composés organiques qui varieront avec la réactivité des molécules organiques vers OH (**Goi et al., 2006**).

Les rendements d'élimination des hydrocarbures ont été déterminés pour chaque système 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 rendements d'enlèvement des hydrocarbures après 72 heures de traitement du sol pour les quatre systèmes :

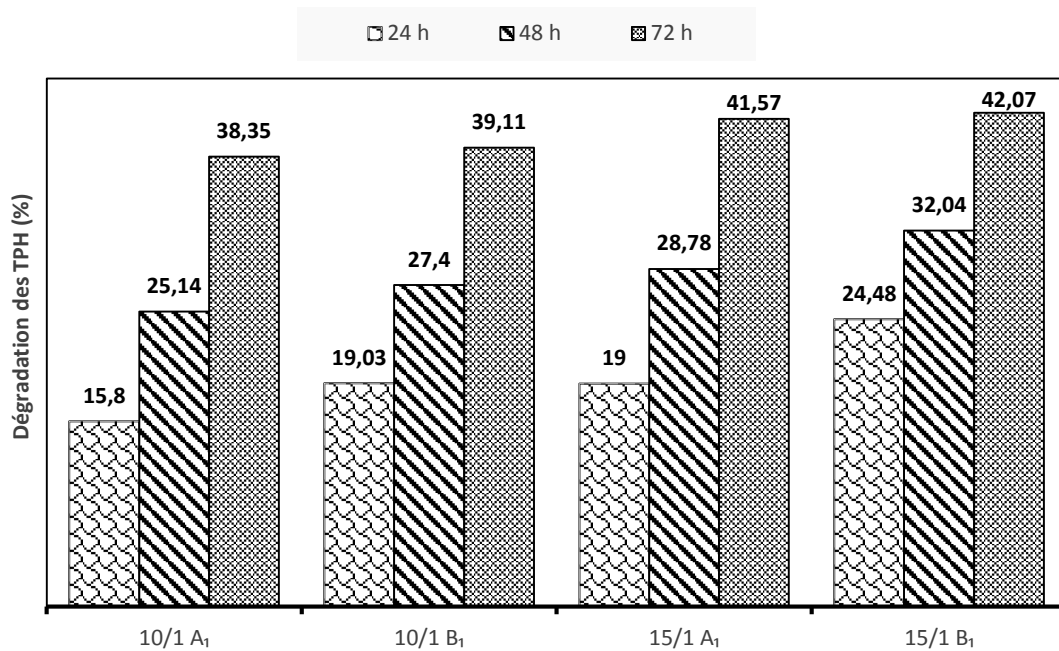


Figure 3-3 : Comparaison des différents rendements après trois jours de traitement au cours de l'oxydation Fenton à pH neutre.

Pour les quatre systèmes, Les rendements évoluent considérablement durant les trois jours de traitement, plus de 38% des hydrocarbures du sol sont éliminés.

Le meilleur taux d'élimination des hydrocarbures est de l'ordre de $41,8 \pm 0,2\%$, il est obtenu pour un rapport de 15/1. Ces essais montrent que le taux d'abattement augmente significativement avec la dose d'oxydant. Au-delà de 48 heures de traitement, le taux de dégradation ne varie pratiquement et semble se stabiliser.

Par ailleurs, nous ne trouvons pas de différence significative entre le système A₁ et B₁ de l'ordre de 1% et ce bien qu'il soit établi que l'addition progressive et multiple du réactif Fenton est plus efficace pour détruire les contaminants que l'addition simple. De plus,

l'oxydation multiple évite les réactions de compétition des radicaux hydroxyles selon **Bier et al. (1999)**, **Nam et al. (2001)** et **Kroger et Fels (2007)**.

L'oxydation multiple ne réduit pas l'activité de micro-organismes indigènes selon **Jinlan Xu et al (2011)**. Au contraire, ils observent après une augmentation substantielle de l'activité microbienne. En outre, l'oxydation multiple améliore et favorise la biodisponibilité des molécules à chaîne plus longue C13-C40 et leur désorption après oxydation (**Jinlan Xu et al., 2011**).

3.2.2. Traitement par oxydation fenton modifié

A. Influence du fer en poudre

Nous avons étudiés l'influence de l'enrichissement du sol en fer en poudre (Fer zéro valent) comme catalyseur selon un rapport optimal 15/4, déterminé par Mlle Ouriache dans le cadre de son travail de thèse de doctorat, pour l'élimination des hydrocarbures selon les deux systèmes A₂, B₂.

A.1.pH :

Les résultats de mesure du pH lors de l'ajout de fer en poudre sont illustrés dans la figure 3A.1 :

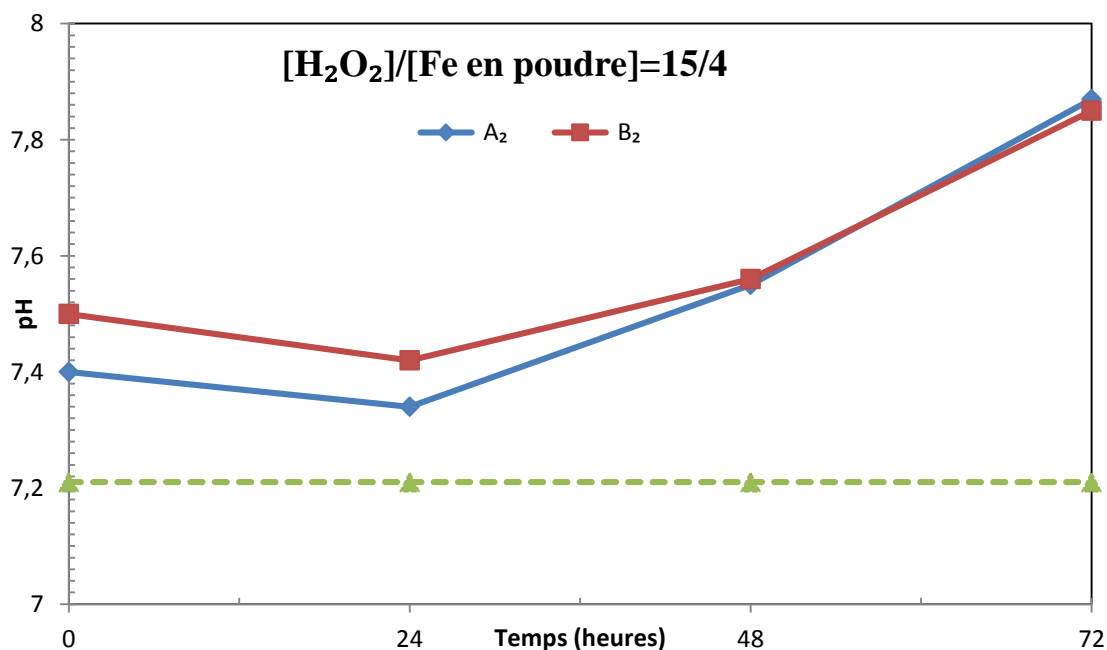


Figure 3-A.1 : Variation du pH en fonction du temps au cours de l'oxydation Fenton-like modifié, [H₂O₂]/ [Fe en poudre]

L'introduction du réactif Fenton génère une légère augmentation du pH de l'ordre de 2-3% pour ensuite augmenter graduellement. Cette augmentation n'excède pas 9% et le pH demeure à la zone de neutralité (légèrement alcalin 7-8) qui est favorable au développement des microorganismes dégradeurs des hydrocarbures pétroliers, pour une éventuelle biodégradation. (Landstedt et al., 2006 ; Nam et al., 2001 ; Lee et al., 2001).

L'augmentation est probablement dû à la dégradation du peroxyde d'hydrogène c'est-à-dire présence des radicaux $\bullet\text{OH}$ dans le milieu réactionnel, suivant la réaction (a) (Sherwood et al., 2014) :



Les mêmes observations sont enregistrées que celles associée aux rapports $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$ de 10/1 et 15/1 sans l'ajout de fer.

A.2. Enlèvement des hydrocarbures :

Le suivi de l'enlèvement de la pollution a été réalisé à partir de la détermination des hydrocarbures totaux (TPH) du sol dans le temps sont illustrés dans la figure 3-A.2.

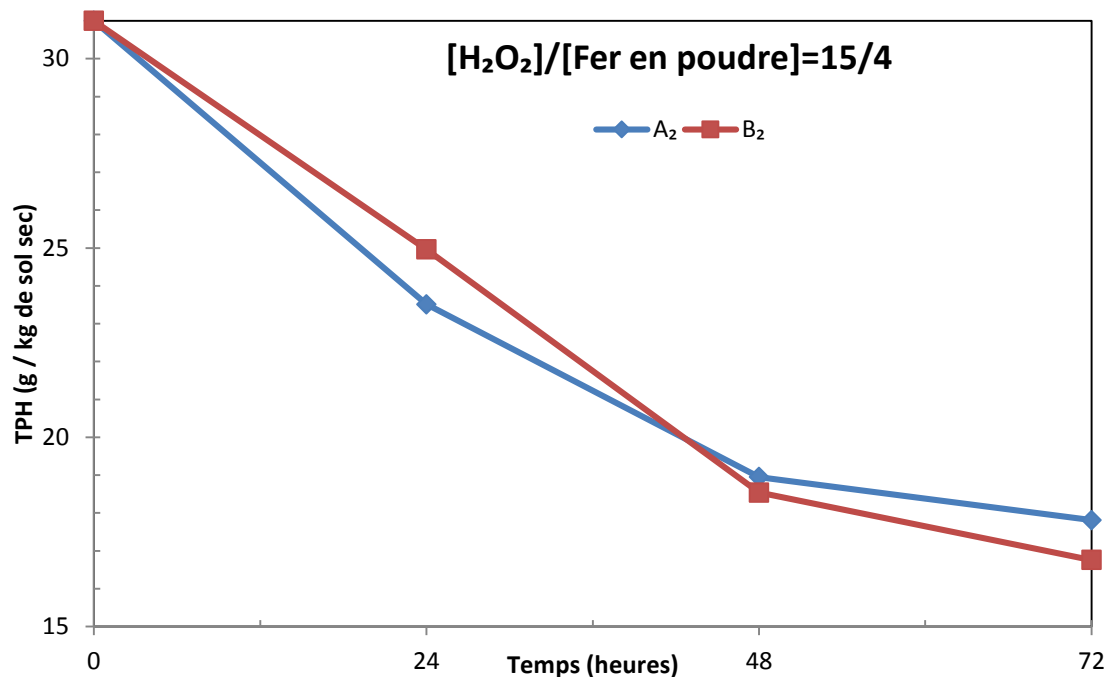


Figure 3-A.2 : Evolution de l'oxydation de TPH en fonction du temps au cours de l'oxydation Fenton-like modifié, $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe en poudre}]$

Le suivi des TPH (figure a.2) met en évidence une importante diminution de la pollution qui atteint des teneurs résiduelles de 17,8 et 16,8 g/kg de sol pour le système A₂ et B₂ respectivement.

Le traitement séquentiel B₂ semble plus performant que le traitement classique A₂, il permet une amélioration de la réduction de la teneur résiduelle des TPH l'ordre de 5%.

L'augmentation de la teneur en fer ne semble pas beaucoup améliorer, l'enlèvement des hydrocarbures totaux qui atteignent des teneurs résiduelles de 18 g/kg de sol dans le cas de rapport 15/1 alors qu'elles sont comprise entre 17,8 et 16,8 g/kg de sol pour le système A₂ et B₂ respectivement .

B. Influence du citrate de fer

Le traitement par Fenton-like est basé sur une réaction mettant en jeu du peroxyde d'hydrogène et des ions ferriques issus de catalyseurs hétérogènes. Dans le cas de cette étude nous avons opté pour le citrate de fer en raison de sa disponibilité (**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**).

Nous avons également suivi la dégradation des TPH dans le sol en présence de citrate de fer dans les deux systèmes A₃ et B₃.

B.1.pH :

Les résultats de mesure du pH lors de l'ajout de citrate de fer sont illustrés dans la figure 3-B.1 :

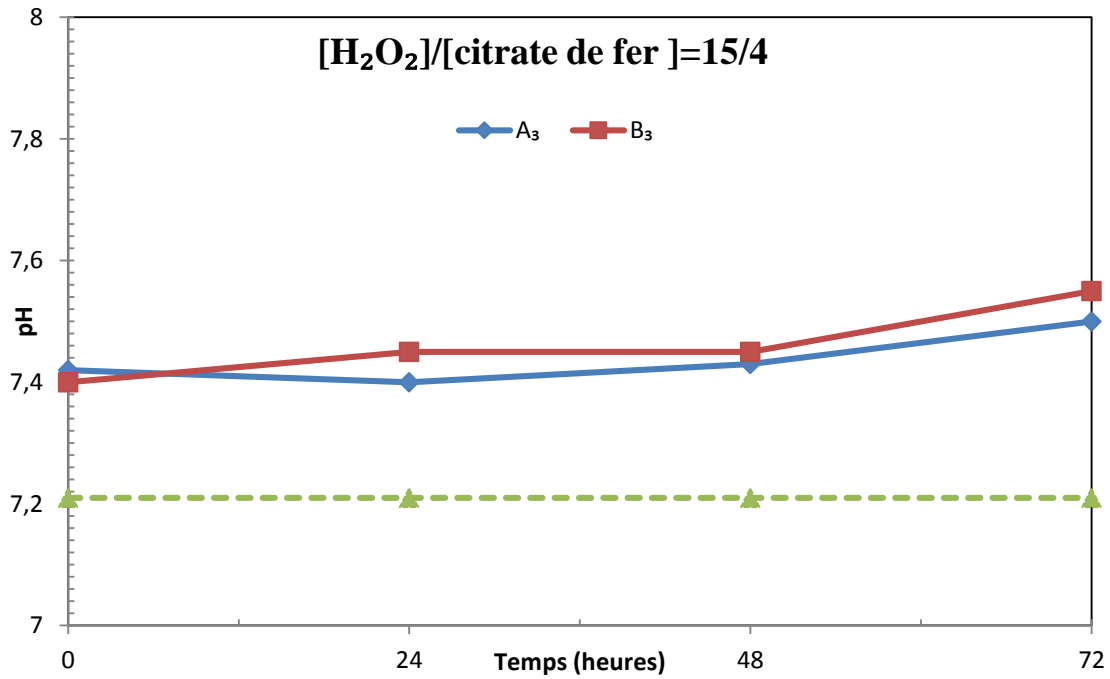


Figure 3-B.1 : Variation du pH en fonction du temps au cours de l'oxydation Fenton-like modifié, $[H_2O_2]/[Citrate\ de\ fer]$.

L'introduction du réactif Fenton génère une légère augmentation du pH de l'ordre de 1% pour ensuite augmenter graduellement. Cette augmentation n'excède pas 4% et le pH demeure dans la zone de neutralité comme le cas du fer en poudre ou du fer endogène. Ces faibles variations de pH peuvent être attribuées aux produits de dégradation de l'oxydation Fenton avec le citrate de fer.

B.2. Enlèvement des hydrocarbures :

Le suivi de l'enlèvement de la pollution à partir de la détermination des hydrocarbures totaux (TPH) du sol dans le temps sont présentés sur la figure 3- B.2.

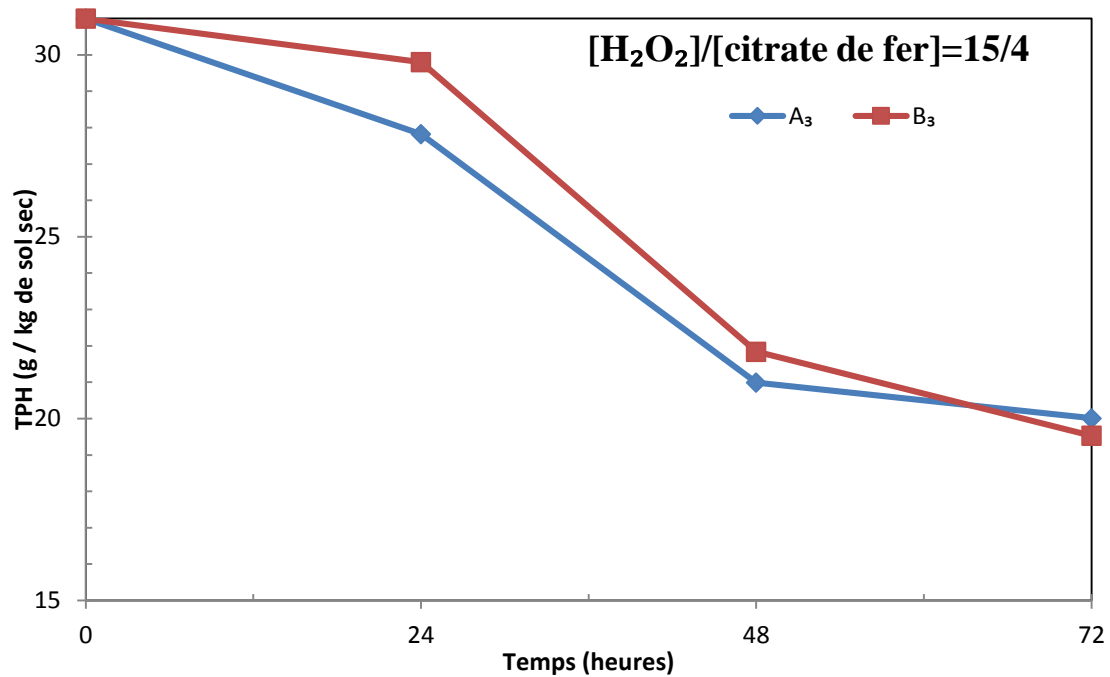


Figure3- B.2 : Evolution de l'oxydation de TPH en fonction du temps au cours de l'oxydation Fenton-like modifié, $[H_2O_2]/[citrate\ de\ fer]$

Le suivi des TPH met en évidence une diminution de la pollution qui atteint des teneurs résiduelles de l'ordre de $19,8 \pm 0,3$ g/kg de sol. Le traitement séquentiel B₃ semble plus performant que le traitement classique A₃.

L'introduction de citrate de fer selon le rapport molaire 15/4, comparé au fer endogène selon le rapport 15/1 n'a pas amélioré le rendement d'élimination des hydrocarbures résiduels du sol. En effet les teneurs résiduelles en TPH à la fin du traitement sont comprises entre 19,6 et 20g/kg de sol pour les systèmes A₃ et B₃ alors qu'elles sont de 18 g/kg de sol pour les systèmes A₁ et B₁.

Cela met en évidence que le rapport molaire $[H_2O_2]/[citrate\ de\ fer]$ de 15/4 n'est pas approprié et devra être optimisé.

En effet, à pH supérieur à 5, les catalyseurs à base de fer ont tendance à précipiter sous forme d'hydroxydes de fer pour se combiner avec d'autres particules, ce qui mène à réduire l'efficacité de l'oxydation Fenton (**Henz et al., 2002**). De plus, les travaux de **Benatia et al., (2009)** ont révélé que les précipités de fer peuvent réduire de manière significative l'efficacité de l'oxydation Fenton et corroborent nos résultats.

Les rendements d'enlèvement des hydrocarbures après 72 heures de traitement du sol pour les différents systèmes étudiés sont présentés :

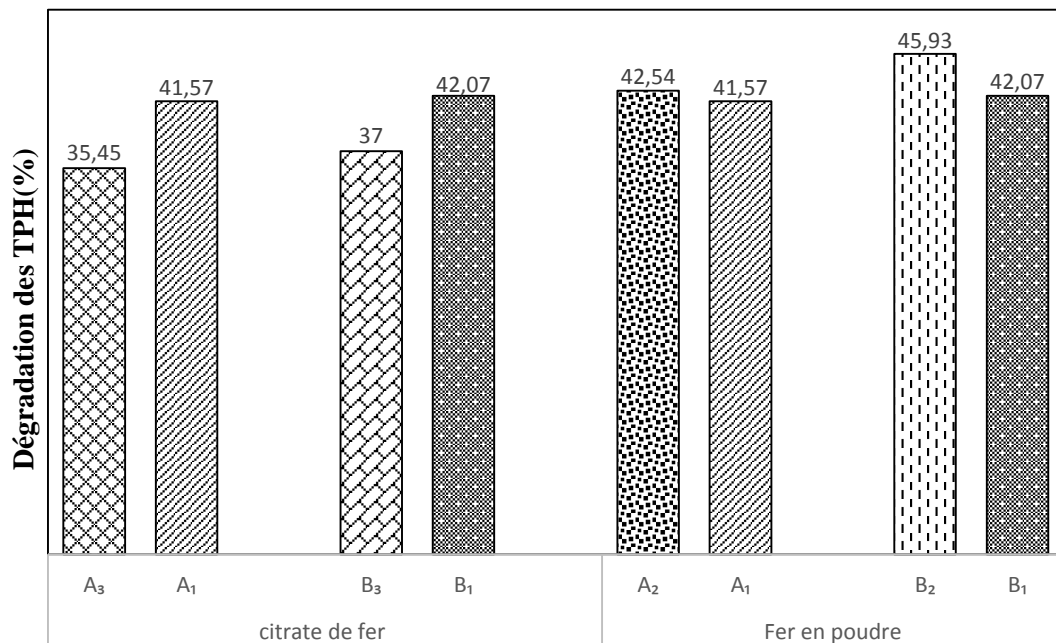


Figure 3-B.3 : Comparaison des différents rendements avec et sans ajout de catalyseur après trois jours de traitement

En comparaison avec les résultats obtenus, il est clair que le traitement des sols pollués par les hydrocarbures en utilisant le fer en poudre comme catalyseur est plus performant que celui utilisant le citrate de fer.

Le rendement optimal d'élimination des TPH est obtenu dans le cas de l'injection multiple pour le système B₂ il est de l'ordre 46 %. En effet, l'addition progressive du réactif Fenton est plus efficace pour détruire les contaminants que l'addition d'un seul lot et évite la réaction de compétition des radicaux hydroxyles (**Bier et al., 1999 ; Nam et al., 2001 ; Kroger and Fels 2007**).

Un excès de Fe⁺³ dans la solution peut provoquer une consommation improductive de radicaux hydroxyles (**Mang Lu et al., 2010**). en effet, Un pourcentage plus élevé d'oxydation a été obtenu avec moins de Fe⁺³ (**Mang Lu et al., 2010**).

Par ailleurs, les tests de contrôle préliminaire ont indiqué que le citrate de fer est également graduellement dégradé par le H₂O₂ catalysé (**Mang Lu et al., 2010**).

C. Influence du persulfate de sodium et fer en poudre

Dans un souci d'améliorer les rendements d'élimination des HC du sol étudié, nous avons déterminé les performances de l'oxydation Fenton-like modifié en rajoutant le persulfate de sodium suivant un rapport optimal de 15/4/4.

D'après la littérature, les meilleurs rendements d'élimination des TPH sont observés pour des quantités similaires de catalyseur et d'agent chélate, qui mettent en évidence que les meilleurs performances sont obtenues pour des rapports $H_2O_2/Fe/$ agent chélate égaux à 15/8/8 et 15/4/4, nous avons opté pour le rapport $H_2O_2/Fe/$ persulfate de sodium de 15/4/4 dans le cadre de cette étude pour des raisons économiques.

C.1.pH

Le pH du sol traité a été mesuré dans les systèmes A_4 et B_4 . Les variations temporelles du pH de l'oxydation Fenton-like modifié pour les rapports $[H_2O_2]/ [Fe \text{ en poudre}]/ [persulfate \text{ de sodium}]$ de 15/4/4 et 15/4/0 sont présentés sur la figure 3-C.1.

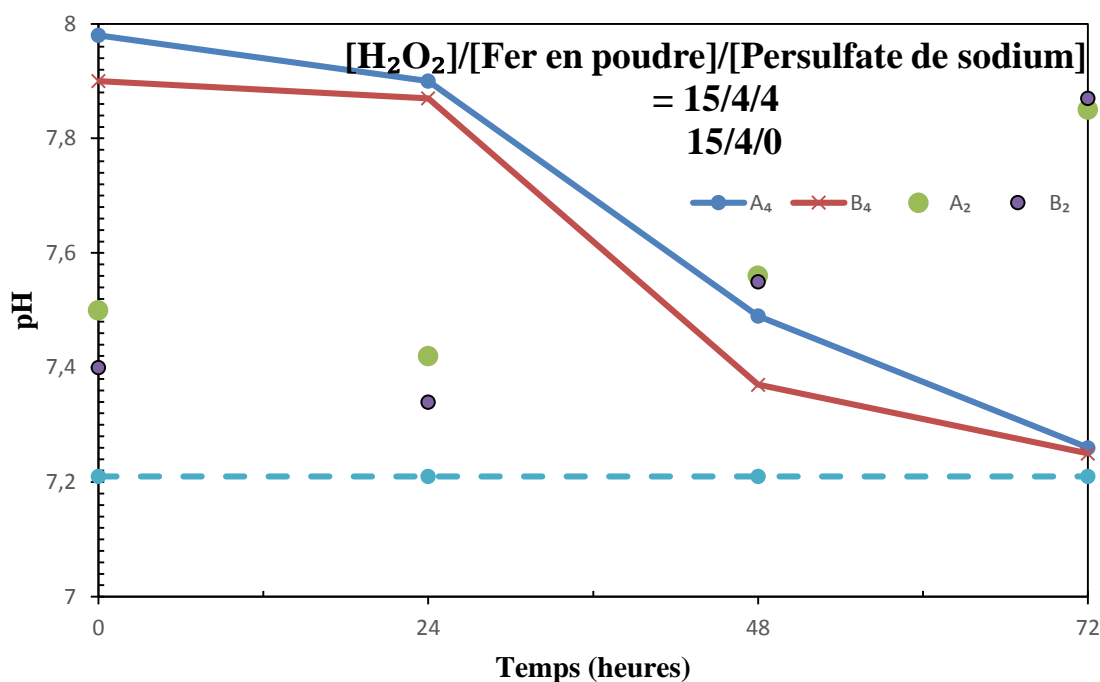
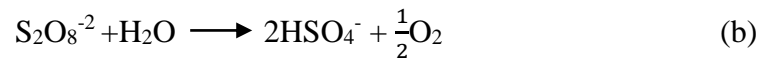


Figure 3-C.1 : Variation du pH en fonction du temps au cours de l'oxydation Fenton-like modifié, $[H_2O_2]/ [Fe \text{ en poudre}]/ [persulfate \text{ de sodium}]$

A l'inverse des autres systèmes on remarque une nette augmentation du pH initiale probablement dû à l'ajout du persulfate de sodium (figure 3-c.1)

Cette augmentation est-ensuite suivie d'une diminution du pH au cours de la même réaction probablement dû aux interactions et des réactions entre le peroxyde d'hydrogène et le persulfate de sodium.

Cette diminution peut être associée à l'hydrolyse de l'ion persulfate $S_2O_8^{2-}$ et par conséquent, la libération des ions H^+ dans le milieu (**Van Eldik et Harris, 1980**) tels que décrits par les équations :



Ces résultats sont conformes avec ceux obtenus par **Huang et al (2005)** dans le cas de l'oxydation des COV.

Les valeurs appartenant à la zone de neutralité, favorable au développement des microorganismes dégradeurs des hydrocarbures pétroliers pour une éventuelle biodégradation. (**Landstedt et al., 2006 ; Nam et al., 2001 ; Lee et al., 2001**)

La diminution du pH est similaire pour les deux systèmes indépendamment du mode d'injection de peroxyde d'hydrogène jusqu'à atteindre une valeur de 7,3 pour les systèmes A4 et B4 respectivement.

C.2. Enlèvement des hydrocarbures

Le suivi de l'enlèvement de la pollution à partir de la détermination des hydrocarbures totaux (TPH) du sol dans le temps sont illustrés dans la figure 3-C.2.

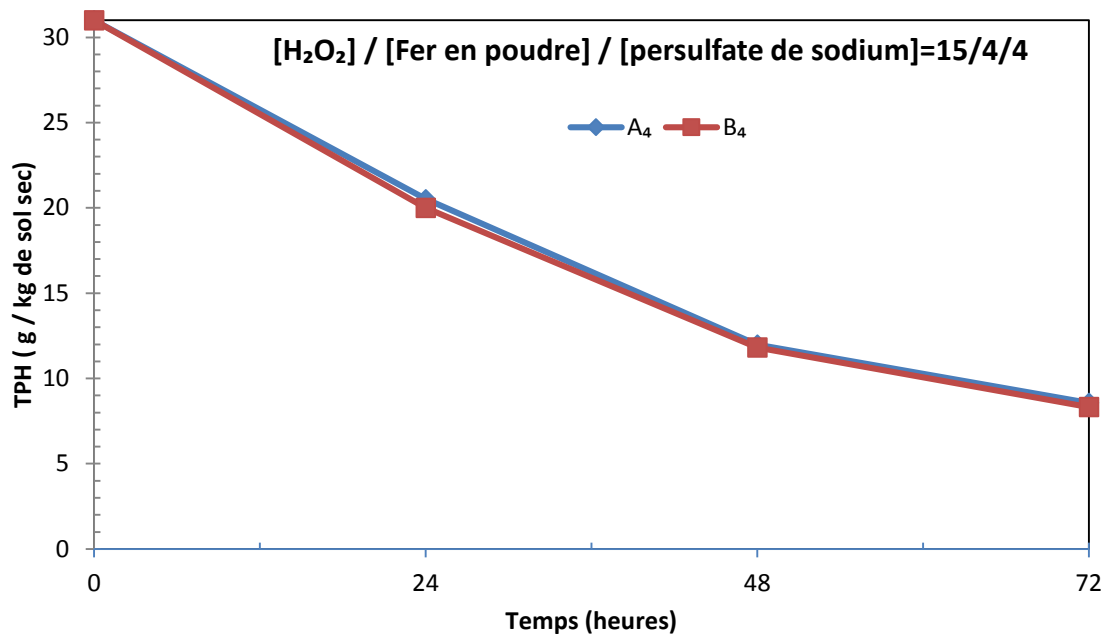


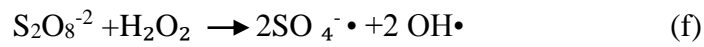
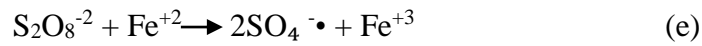
Figure 3-C.2 : Evolution de l'oxydation de TPH en fonction du temps au cours de l'oxydation Fenton-like modifié, $[H_2O_2] / [Fe \text{ en poudre}] / [persulfate \text{ de sodium}] = 15/4/4$

Un abattement important des hydrocarbures du sol est enregistré pour les deux systèmes. Dans les mêmes conditions, l'ajout de persulfate de sodium améliore les performances de l'oxydation Fenton-like modifié comparé aux résultats obtenus dans le cas du fer en poudre seul pour un rapport de 15/4. Il génère une importante réduction de la teneur en TPH pour atteindre une teneur résiduelle en TPH de $8,4 \pm 0,1$. Par ailleurs, le mode d'injection de H_2O_2 n'affecte pas la cinétique et le rendement d'élimination des TPH du sol en présence de persulfate, dans ces conditions l'efficacité de l'élimination des hydrocarbures est nettement améliorée elle passe de 45,9% (système B₂) et de 42,54% (système A₂) à 72,4% - 73,1% système A₄, B₄ respectivement.

Il est probable que d'une part, les radicaux générés sont plus actifs et plus stables en présence de persulfate et que d'autre part, le persulfate avec le H_2O_2 génèrent des effets concurrents (Venny, Gana, & Ngb, 2012) entre les radicaux $SO_4\cdot$ et $\cdot OH$ pour l'oxydation des hydrocarbures.

Le persulfate est activé pour donner lieu à la formation des radicaux sulfates, qui sont des oxydants puissants. Il peut être activé par ajout d'ions métalliques comme le fer ferreux Fe^{2+} , peroxyde d'hydrogène, à une température ambiante.

La formation des radicaux sulfates peut être représentée, selon le mode d'activation, par :



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).

D. Influence de l'EDTA et le fer en poudre

Nous avons déterminé les performances de l'oxydation Fenton-like modifié en rajoutant l'EDTA suivant un rapport optimal de 15/4/4 pour les deux systèmes A₅ et B₅.

D.1. Variation de pH

Le pH du sol traité a été mesuré dans les systèmes A₅ et B₅ sont illustrés dans la figure 3-D.1 :

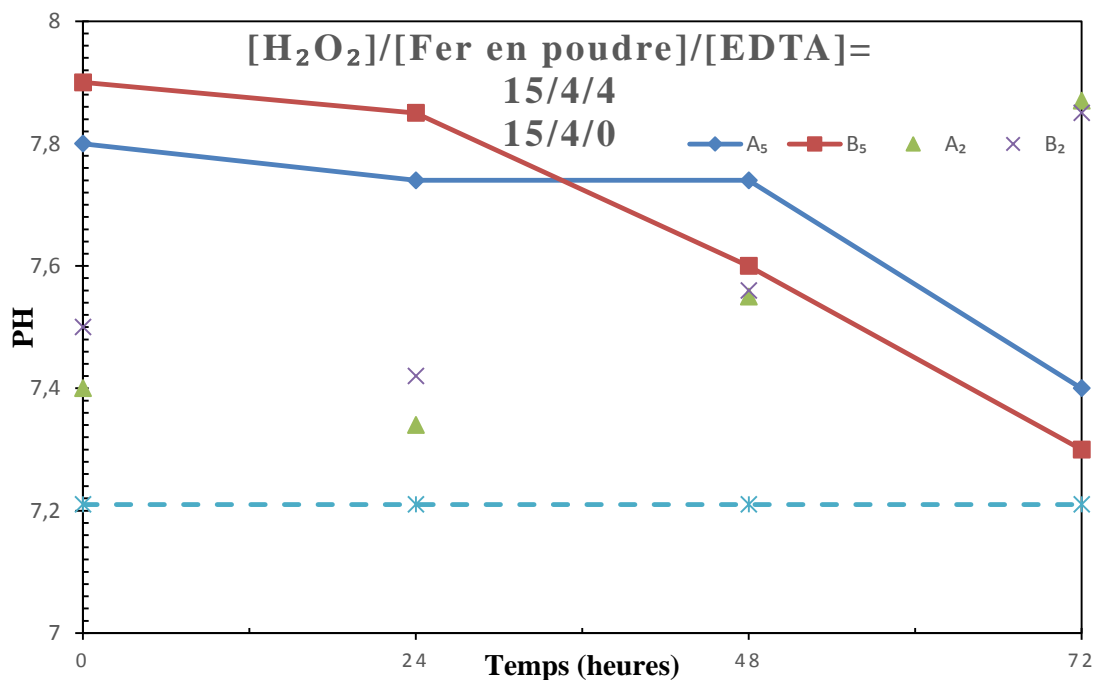


Figure 3-D.1 : Variation du pH en fonction du temps au cours de l'oxydation Fenton-like modifié, [H₂O₂]/ [Fer en poudre]/ [EDTA]

L'augmentation du pH initiale probablement dû à l'ajout de l'EDTA (Figure D.1)

L'allure de l'évolution du pH au cours du temps est similaire pour les deux essais. Le pH diminue au cours du temps jusqu'à atteindre une valeur de l'ordre de 7,4-7,3 pour le système

A₅ et B₅ respectivement. Cette diminution est probablement due aux interactions et des réactions entre le peroxyde d'hydrogène et l'EDTA

La diminution est probablement due à la consommation de peroxyde d'hydrogène c'est-à-dire diminution des radicaux •OH dans le milieu réactionnel.

Pour les deux systèmes le pH du sol demeure toujours légèrement alcalin dans la zone de neutralité favorable pour les réactions biologiques (Landstedt et al, 2006 ; Nam et al, 2001 ; Lee et al. 2001)

Le pH initial des solutions d'agent chélate est très faible, en obtenant des valeurs de pH d'environ 3 dans la plupart des cas, à l'exception de l'utilisation d'EDTA comme AC. Néanmoins, le pH final présente des valeurs relativement proches du pH naturel des sols. Ces résultats suggèrent une capacité tampon élevée de ces sols, probablement associés à la teneur élevée en carbonates. (Vicente, J.M., al, 2011), ce que la figure D.1 présente.

D.2. Enlèvement des hydrocarbures

Le suivi de l'enlèvement de la pollution à partir de la détermination des hydrocarbures totaux (TPH) du sol dans le temps sont illustrés dans la figure 3-D.2 :

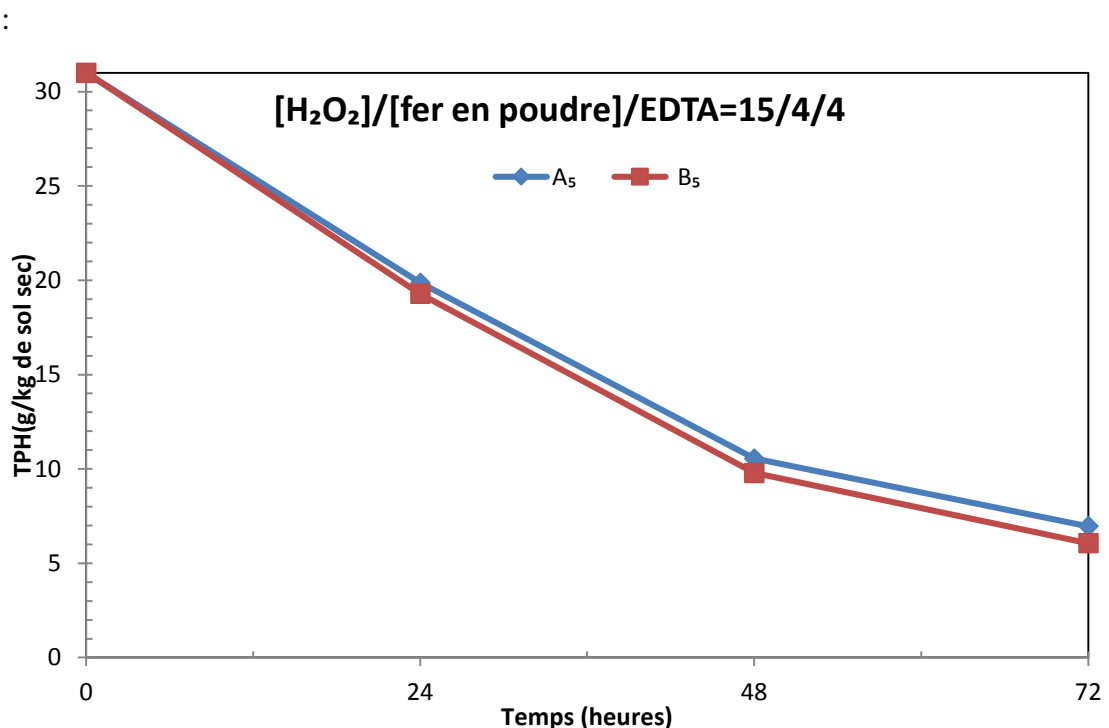


Figure 3-D.2 : Evolution de l'oxydation de TPH en fonction du temps au cours de l'oxydation Fenton-like modifié, [H₂O₂]/ [Fer en poudre]/ [EDTA]

Afin d'améliorer les performances de la dégradation, nous avons utilisé un agent chélate, l'EDTA.

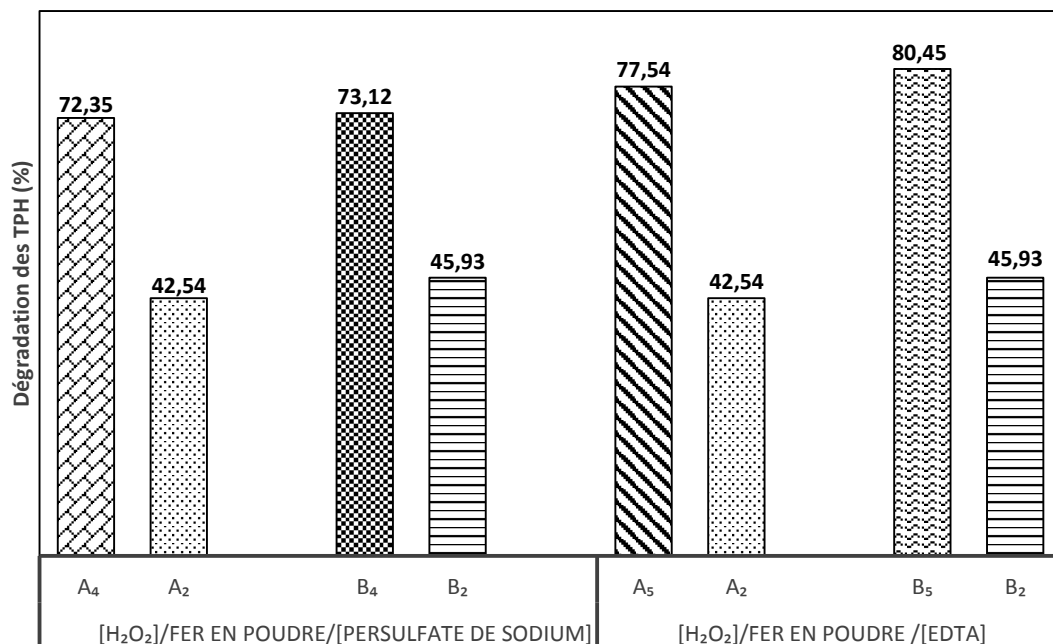
L'addition de l'agent chélate (EDTA), a fortement amélioré le rendement d'élimination des hydrocarbures pétroliers totaux, et il atteint son maximum à 80,45% pour le réacteur B₅ et 77,54% pour le réacteur A₅, il est bien documenté que l'addition progressive du réactif fenton était plus efficace pour détruire les contaminants que l'addition d'un seul lot. Ce qui évite la réaction de compétition des radicaux hydroxyles (**Bier et al 1999 ; Nam et al 2001 ; Kroger and Fels 2007**).

Dans les conditions optimales L' EDTA améliorent le rendement d'élimination de 44±1 % par rapport à un fenton modifié [H₂O₂]/ [Fer en poudre] de 15/4.

Donc l'EDTA a joué un rôle important sur l'efficacité de traitement. Ceci peut être dû à la particularité des agents chélates à se lier avec des ions métalliques pour former des noyaux hétérocycliques. Dans ce contexte, les ions de fer agissent comme accepteurs d'électrons, ils se lient avec l'agent chélate en formant un complexe généralement soluble. la chélation en réaction Fenton empêche la précipitation de fer même à des conditions de pH neutre (**Gan et al., 2012**).

Kang et al. (2006) ont aussi montré la capacité des agents chélates à maximiser l'activité catalytique de fer.

Nous avons déterminé les rendements d'élimination des hydrocarbures pour chaque système :



Nous pouvons remarquer que dans le troisième jour, les rendements d'élimination des hydrocarbures sont importants, ils se situent entre 72.35% et 80.45%

Le taux d'élimination augmente de façon significative lors de l'ajout de persulfate de sodium ou l'EDTA en comparaison avec le rapport $[H_2O_2] / [Fer\ en\ poudre] : 15/4$

Dans les conditions optimales L' EDTA améliorent le rendement d'élimination de 7-10% par rapport à un fenton modifié $[H_2O_2]/ [Fer\ en\ poudre]/ [persulfate\ de\ sodium]$ de 15/4/4 pour les systèmes A et B

Le taux d'élimination lors de l'ajout de l'EDTA plus performant que le persulfate de sodium.

Les radicaux sulfates sont plus stables que les radicaux hydroxyles, leurs rayons d'action est à priori supérieur .Mais comme les autres radicaux, ils perdent leur activité sous l'action des carbones (**Marie-Odile SIMONNOT, Véronique CROZE ,2012**).

L'absence de l'activation de persulfate peut-être la raison que le rendement en présence de l'EDTA est plus élevé.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail est d'étudier la faisabilité d'un traitement chimique par oxydations Fenton et Fenton-like modifiés à pH neutre d'un sol sujet à une ancienne pollution par les hydrocarbures à une concentration de 31g/kg de sol sec. Les essais sont réalisés dans des microcosmes gaz-solide sous des conditions abiotiques et d'étudier l'influence du mode d'injection de l'oxydant peroxyde d'hydrogène sur l'efficacité de l'enlèvement des hydrocarbures totaux du sol. L'oxydant est introduit soit en intégralité au début de la réaction (systèmes A), soit séquentiellement (systèmes B) tous les 24 h durant trois jours.

Le suivi de l'efficacité du traitement du sol par oxydation chimique simple et multiple passe par des prélèvements tous les 24 heures pour la détermination du pH et des hydrocarbures totaux résiduels (TPH) dans le sol.

Dans une première étape, nous avons déterminé la dégradation des hydrocarbures du sol sous l'action du peroxyde d'hydrogène catalysé par le fer endogène en considérant deux rapports molaires $[H_2O_2]/[Fe]$ optimaux préalablement établis de 10/1 et 15/1. L'enlèvement des hydrocarbures pétroliers par oxydation Fenton à pH neutre est important et se situe entre 38 et 42%. Le meilleur rendement d'élimination des TPH est obtenu pour le rapport molaire $[H_2O_2]/[Fe]$ de 15/1.

Dans une deuxième étape, le procédé Fenton a été réalisé avec d'autres catalyseurs ou différentes combinaison de réactifs et/ou oxydants afin d'améliorer les performances de l'oxydation radicalaire.

L'ajout de fer selon un rapport $[H_2O_2]/[Fe]$ de 15/4 améliore légèrement le rendement d'élimination des TPH du sol étudié de l'ordre de 9% qui passe de 42,1% à 45,9% dans le cas du fer en poudre. A l'inverse, dans le cas du citrate de fer le rendement d'élimination des TPH diminue. Le rapport $[H_2O_2]/[fer]$ de 15/4 dans le cas du citrate de fer ne semble pas approprié

Pour favoriser la catalyse du peroxyde d'hydrogène à pH neutre et de fait la dégradation des TPH dans les sols, nous avons également utilisé conjointement avec le fer en poudre un agent chélate, l'EDTA ou un oxydant, le persulfate de sodium suivant un rapport $[H_2O_2]/[Fe]/[Réactif]$ de 15/4/4.

Les rendements d'élimination des TPH du sol atteignent un maximum de 80,5% et 73% après trois jours de traitement dans le cas de l'oxydation Fenton modifiée (FM) avec l'EDTA et le

persulfate de sodium respectivement. L'introduction de l'EDTA et le persulfate de sodium améliorent l'action catalytique du fer de 75% et de 59% respectivement. L'oxydation FM s'avère être une méthode plus efficace et fiable pour le traiter les anciennes pollutions.

L'enlèvement des hydrocarbures du sol avec l'EDTA est plus performant que le persulfate de sodium probablement dû à l'absence de l'activation du persulfate de sodium. Le rapport fer / agent chélate de 1/1 rapporté dans la littérature ne semble pas optimal dans le cas l'oxydation MF avec le persulfate de sodium.

Les résultats expérimentaux obtenus montrent qu'un processus combiné d'oxydations FM et biologique pourrait donner de meilleurs rendements d'enlèvement des hydrocarbures du sol.

Tous les essais ont montré que l'introduction du peroxyde d'hydrogène séquentiellement donne des meilleurs rendements que l'injection en intégralité.

Références bibliographiques

Référence

A

Abri F. Z. (2013), Remédiation d'un sol pollué par les hydrocarbures par oxydation chimique et biologique, Mémoire de PFE en Génie de l'Environnement – Ecole Nationale Polytechnique, Alger

Goi A., M Trapido, Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil: the fenton reagent versus ozonation, *Environmental Technology* 25 (2004)155-164

Goi A., N. Kulik, M. Trapido, Combined chemical and biological treatment of oil contaminated soil, *Chemosphere* 63 (2006) 1754–1763

B

Baadj A., Talah A., (2016), Bioremédiation d'un sol pollué par des produits pétroliers par biostimulation et bioaugmentation, mémoire D'ingénieur d'état à l'E.N.P.

Baldrian.P, (2005).Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by hydrogen peroxide catalyzed by heterogeneous polymeric metal chelates.*Applied Catalysis B: Environmental* **59**, 267.

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. Génie de l'Environnement.

Belhachmi M., Biai M., (2016) .Remédiation d'un sol pollué par les hydrocarbures par oxydation chimique mémoire D'ingénieur d'état à l'E.N.P.

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

Bonnard M.(2010).relations<< biodisponibilité-genotoxicité-écotoxicité>> des hydrocarbures aromatique polycycliques(hap)dans les sols de friches industrielles .thèse de doctorat de l'université Paul Verlaine-Metz.175 p

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

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

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

C

CGDD-SOeS, (2013). « Basol : un panorama des sites et sols pollués, ou potentiellement pollués, nécessitant une action des pouvoirs publics ». Études et documents n°97. Novembre 2013. 40 p. Portail Sites et sols pollués du ministère de l'Écologie, du Développement durable et de l'Énergie : www.developpement-durable.gouv.fr/-Sites-et-sols-pollues-.html

Chaineau C.H.,Morel J.L.,Oudot.J.(1996).biodégradation of fuel oil hydrocarbons in the Rhizosphere of Maize .Phytoremediation ,IBC conference,Arlington,VA

ChaineauC.H., Morel J.L,et oudot J,(1997).Land treatment of oil-based drill cuttings in an agricultural soil.J.Environ.qual.25.p858-86.

Colin F.(2000).pollution localisée des sols et sous-sols⁶⁵ par les hydrocarbures et par les solvants chlorés .Edition TECet DOC .417p

Colombano, S, Saada, A, Guerin, V, Bataillard, P, Bellenfant, G, Beranger, S, Hube, D, Blanc, C, Zornig, C, Giradeau, I. (2010) *Quelles technique pour quels traitements-Analyse coûts-bénéfices* (Étude réalisée dans le cadre des projets de Service public du BRGM 08POLA06 correspondant à la convention BRGM-MEEDDAT 2008 n°0001386). France, BRGM Géosciences pour une Terre durable, 403 p.

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.

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

D

Daneshvar .N, Behnajady . M. A, ZorriyehAsghar .Y, (2007).Photooxidative degradation of 4-nitrophenol (4-NP) in UV/H₂O₂ process: influence of operational parameters and reaction mechanism, Journal of Hazardous Materials B139 , 275-279.

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 H₂O₂ and organic compounds by Fe (II) /H₂O₂ and Fe (III) /H₂O₂. T. G. Le, B. Legube. Chemosphere 55, 715-723.

Duchaufour P.,(2001).Introduction à la science du sol :sol,végétationet environnement.6éme édition.6éme édition Masson ,Paris Milan Barcelone .498 p

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 H₂O₂ and organic compounds by Fe (II) /H₂O₂ and Fe (III) /H₂O₂. T. G. Le, B. Legube. Chemosphere 55, 715-723.

E

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

F

Fattal P.(2008).pollution des cotes par les hydrocarbures .presse universitaire de Rennes.498 P.

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

Fezani et Khider (2007).Toxicité des hydrocarbures vis-à-vis des plantes, leurs caractérisations et leurs effets sur la microflore du sol .Mémoire d'ingénieur d'état en biologie U.M.M.T.O.73 p

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. Thèse de l'Institut National Agronomique Paris-Grignon.

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.

FOA, Food and agriculture organization, 2008.

G

Gallard H., DeLaat J., Legube B. (1998). Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de composés organiques par FeII/H₂O₂. Mécanismes réactionnels et modélisation. *New J. Chem.* **22**: 263-268.

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.

Ganz.T, Hpcidin., 2003. A key regulator of iron metabolism and mediator of anemia of inflammation, *Blood*, 102, 783-788.

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.

Glaze W. H., Kang J. W., Chapin D. H.,(1987). "The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, *Ozone Sci. Eng.* 9,335-352.

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.

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

Gray M. R., D. K. Banerjee, M. J. Dudas et M. A. Pickard, (2000) Protocols to enhance biodegradation of hydrocarbon contaminants in soil, *Bioremediation Journal*, Vol.4 N°.4 P249-257.

H

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

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

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

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.

Ishtchenko V.V., Huddersman K.D., Vitkovskaya R.Ff., 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.

J

Jinlan Xu et al., Enhanced bioremediation of oil contaminated soil by graded modified Fenton oxidation *Journal of Environmental Sciences* 2011, 23(11) 1873–1879

J.-M. Gobat, M. Aragno, W. Matthey, *Le sol vivant : bases de pédologie, biologie des sols.* (PPUR Presses polytechniques, 2010), vol. 14.

Jorgensen, K.S, Puustinen, J, Suortti, A.-M (2000). Bioremediation of petroleum hydrocarbon-contaminated soil by composting in biopiles. *Environmental Pollution*, vol 107, n°2. <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.usherbrooke.ca/science/article/pii/S02697491990144X> (Page consultée le 2 février 2013)

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.

Khamaruddin P.F., Bustam M.A., Omar A.A., (2011). Using Fenton's Reagents for the Degradation of Diisopropanolamine: Effect of Temperature and pH. *International Conference on Environment and Industrial Innovation IPCBEE 12*: 12-17.

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

Kulik .N, Goi .A, Trapido .M, Tuhnaken .T, (2006) Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by combined chemical pre-oxidation and bioremediation in creosote contaminated soil, *J. Environ. Manage.* 78 pp 382–391.

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

Legrini O., Oliveros E., Braun A.M. (1993). Photochemical Processes for Water Treatment. *Chem. Rev.* 93: 671-698.

Landstedt, .S. Y. Persson, L. Oberg, (2006), Transformation of PAH's during ethanol Fenton treatment of an aged gasworks' soil, *Chemosphere* 65 pp 1288-1294.

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

Len J.,Gawel PhD.(2001).A guide for remediation of salt/hydrocarbon impacted soil.North Dakota Industrial commission Departement of Mineral resources Bismarck,ND58505 0840.

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.

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.

M

Maes E.,Schadeck S.,Brahya V.(2007).Sols 5 –La contamination locales des sols>>>,p500 519,in chapitre[11]-les sols et l'environnement terrestre.

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.

Mang Lu,Zhongzhi Zhang,Wei Qiao ,Xiaofang Wei ,Yueming Guan,Qingxia Ma, Yingchun Guan , remediation of petroleum contaminated soil after composting by sequentiel treatment with fenton like and biodegradation , 2010.

Marie-Odile SIMONNOT, Technique de l'ingénieur, Véronique CROZE ,2012

Mettauer

Myriam Dufresne, 2013, Essai présenté au Centre universitaire de formation en environnement en vue de l'obtention du grade de maître en environnement (M. Env.), Sous la direction de Monsieur Claude Delisle, Université De Sherbrooke.

N

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

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

N.Kulik,A.Goi.M.Trapido,T.Tuhkanen,Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by combined chemical pre-oxidation and bioremediation in creosote contaminated soil,j.Environ.Manag.78(2006)382-391

O

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.

Outlaf Lynda -Magister en science biologiques, option : écologie végétale appliquée et gestion de l'environnement, thème : Etude comparative de l'efficacité de trois techniques de remédiation (phytoremédiation,biostimulation,bioaugmentation) sur des sols pollués par les carburants

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.

P

Petigara, B.R., Blough, N.V., Mignerey, A.C., 2002. Mechanisms of hydrogen peroxide decomposition in soils. *Environ. Sci. Technol.* 36, 639–645.

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

R

Ramade F.(1992). Précis d'écotoxicologie. Edit. Masson. Paris. 300p

Ramade F (2007) . Introduction à l'écotoxicologie .fondement et applications. Edition TEC et DOC .Lavoisier .618 p

Rivas .F.J, (2006) Polycyclic aromatic hydrocarbons sorbed on soils: a short review of chemical oxidation based treatments, *J. Hazard. Mater.* 138, 234–251.

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

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

Rocher V., Moilleron R.(2003). Identification des sources d'hydrocarbures en milieu urbain : approche automatisée (centre d'enseignement et de recherche sur l'eau ,la ville et l'environnement ,université paris XII-Val de Marne,(Créteil)

Roger P. et Jacq V.,(2000). Introduction à la bioremédiation des sols, des eaux et de l'air. Université de Provence Aix-Marseille 1. 99p.

Roquerol T., Amir H., Amir A (1987). effet de l'épandage de résidu pétrolier de raffinerie sur l'évolution de la matière organique .l'activité de densité microbienne d'un sol agricole, *Revue d'écologie et de biologie du sol* .156 p

Roudier, P (2005). Techniques de réhabilitation des sites et sols pollués-Fiches de synthèse. *In* Pack : Génie civil.<http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/construction-th3/les-travaux-souterrains-et-les-depollutions-42551210/techniques-de-rehabilitation-des-sites-et-sols-pollues-c5582/desorption-thermique-in-situ-c5582niv10011.html> (Page consultée le 20 janvier 2013)

S

Sanz J, Lombrana J.I, De Louis A.M, Ortueta M and Varona F. (2003) *Microwave and fenton's reagent oxidation of wastewater. Environ Chem lett*, 1, 45-50.

S.G. Huling, B.E., Pivertz, In-situ Chemical Oxidation, US Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Risk Management Research Laboratory, EPA/600/R-06/072, 2006.

Simon .P, (2004) Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, Edited by IWA Publishing, ISBN 1843390175.

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

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.

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.

T

Technique de l'ingénieur : Marie-Odile Simonnot, Véronique Croze, 2008, procédés de traitements physiques et chimiques des sols pollués, article / réf : j3981 v1.

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., Pural 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 H₂O₂, *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

Vladerrama C.,Alessandri R.,Aunola T.,Cortina J.L. Gamisans X., Tuhkanen T., 2009, Oxidation by Fenton's reagent combined with biological treatment applied to a creosote-contaminated soil, *Journal of Hazardous Materials* 166 p 594–602.

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

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

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

Vicente, J.M. Rosas, A. Santos, A. Romero, Improvement soil remediation by using stabilizers and chelating agents in a Fenton-like process ,2011).

W

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

Y

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

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

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 μm .
- ❖ 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 μm .

Résultats expérimentaux

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

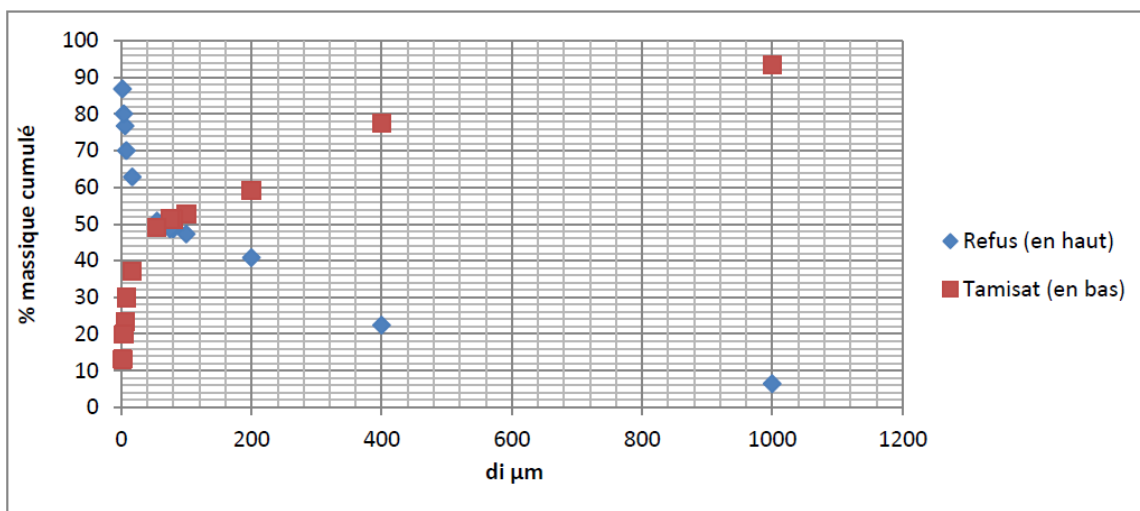


Figure1 : la distribution granulométrique cumulée des particules du sol.

Le graphique suivant représente la distribution granulométrique par tamisage et sédimentométrie :

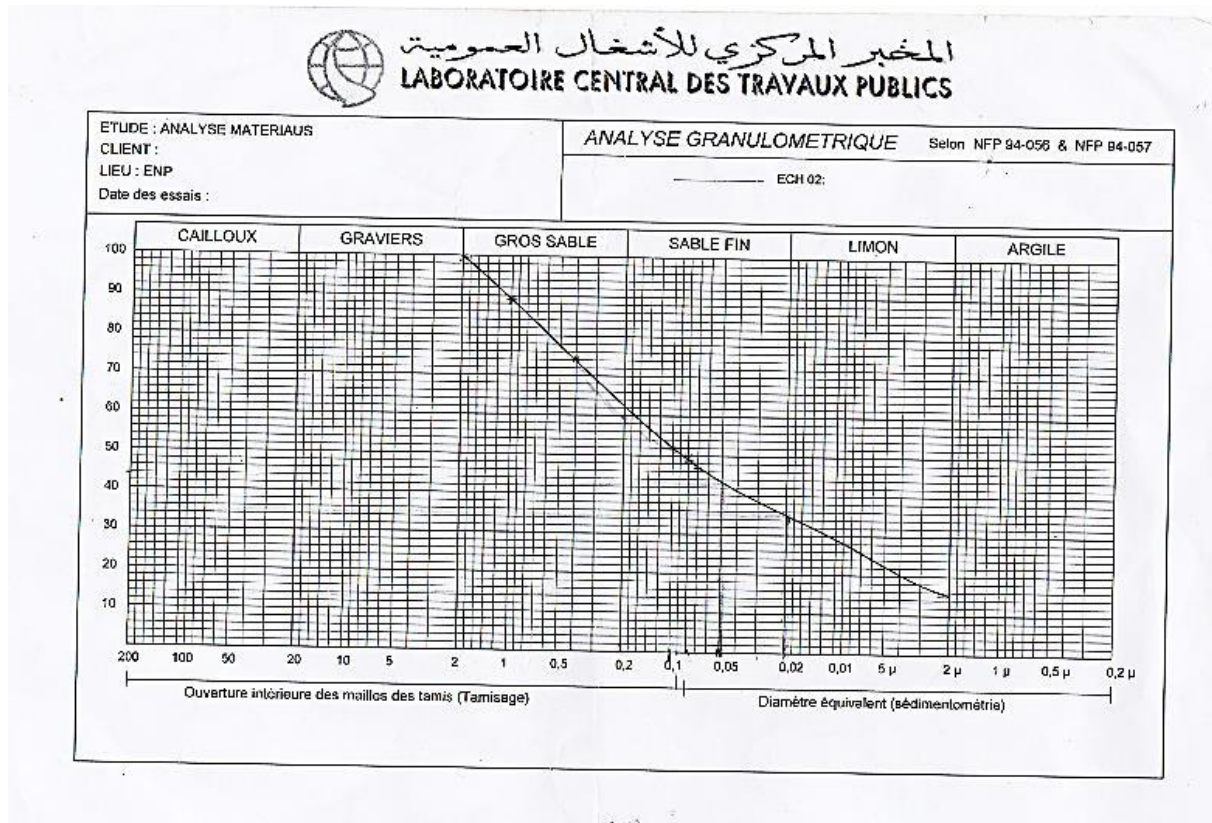


Figure 2 : Analyse granulométrique du solide par tamisage et sédimentométrie du LCTP

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 (μm).

d_{60} : diamètre correspondant à 60% des particules du sol (μm).

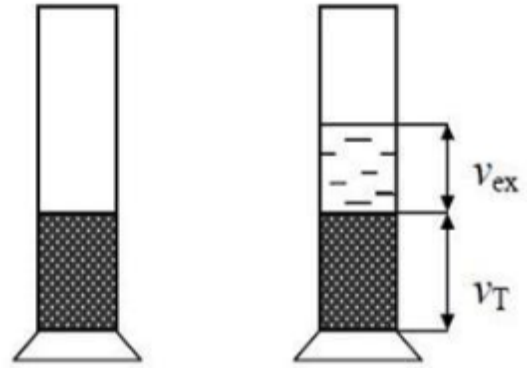
Annexe 2 : masse volumique et la porosité

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.

$$M_T = m_s + m_p + m_{ex}$$

Et le volume total du solide immergé est :

$$V_T = V_S + V_P$$



$$P_S = \frac{m_s}{V_S}$$

$$V_P = \frac{m_p}{\rho_{eau}}$$

$$P_S = \frac{m_s}{(V_T - V_P)}$$

$$V_P = \frac{(m_T - m_s - m_{ex})}{\rho_{eau}}$$

$$\varepsilon = \frac{V_P}{V_T}$$

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 (cm³).

V_S : volume du solide (cm³).

V_T : volume apparent du solide (cm³).

ε : porosité du sol.

Annexe 3 : 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, Na_2SO_4 ;
- ❖ Ajouter 12mL de solvant dichlorométhane CH_2Cl_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) 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 4 : dosage des nutriments

3.1. Dosage des nitrites

➤ Réactifs utilisés

- Acide orthophosphorique concentré H_3PO_4 ;
- Sulfanilamide $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$;
- Dichlorure de N-(1-naphtyl) éthylène diamine (DNED) $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2, 2\text{HCl}$;
- Nitrite de sodium NaNO_2 .

➤ Préparation du Réactif de Diazotation

- Introduire dans une fiole de 250 ml, contenant 150ml d'eau distillée, 25ml d'acide orthophosphorique concentré ;
- Ajouter 10g de sulfanilamide ;
- Ajouter après dissolution, 0.5 g de DNED ;
- Une fois le mélange totalement dissous, compléter à 250ml avec de l'eau distillée ;
- Mettre le réactif dans un flacon brun et le conserver à 4°C à l'abri de la lumière.

➤ Courbe d'étalonnage

- Préparer une solution de 100 mg/L et la diluer à 1/100 ;
- Réaliser des dilutions de manière à obtenir des solutions de concentrations 10,30, 50, 70, 90 et 100µg de N
- Prélever à l'aide d'une pipette 20ml d'échantillon et l'introduire dans un tube à essai ;
- Ajouter 0.4ml du réactif de diazotation dans chaque solution préparée et homogénéisée ;
- Attendre 10min environ et effectuer les mesures à la longueur d'onde $\lambda=537$ nm ;
- Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous :

DO	0	0.013	0.032	0.052	0.078	0.100	0.110
NO ₂ (mg/L)	0	0.010	0.030	0.050	0.070	0.090	0.100

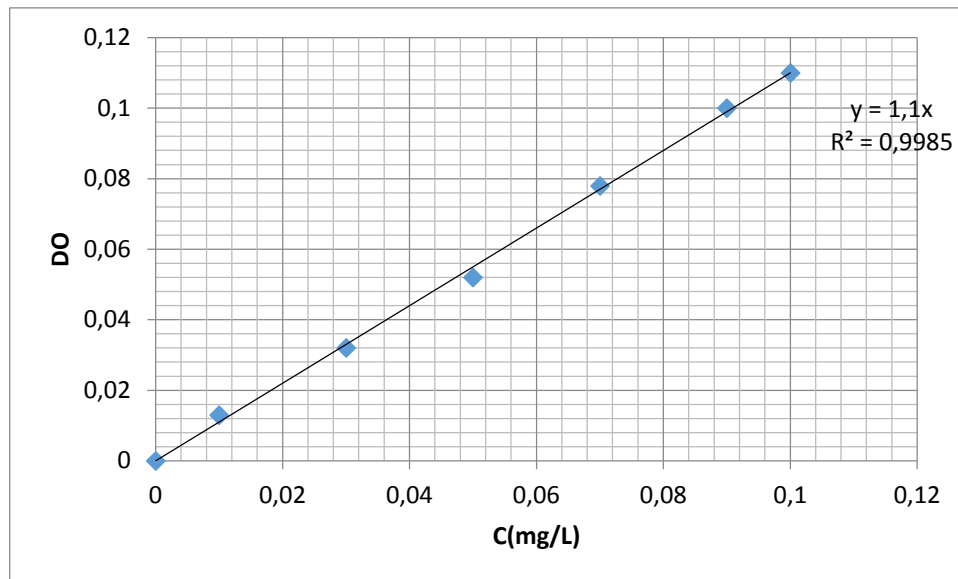


Figure3 : Courbe d'étalonnage des Nitrites

Pour notre sol on a (DO=0.108) ce qui donne une concentration de nitrites

$$C(\text{NO}_2^-) = 11.02 \text{ mg/L}$$

3.2. Dosage des nitrates

➤ Réactifs utilisés

- Acide sulfurique H_2SO_4 (d=1.84) ;
- Phénol $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$;
- Ammoniaque NH_3 ;
- Nitrate de potassium KNO_3 ;

➤ Préparation du réactif sulfophénique

- Dissoudre 12g du phénol dans 144ml d'acide sulfurique ;
- Mettre le mélange au bain marie pendant 2h pour que la réaction soit totale ;
- Conserver le réactif dans un flacon brun.

➤ Courbe d'étalonnage

- Préparer une solution étalon de 1g/L de NO_3^- ;
- Réaliser des dilutions de manière à obtenir des solutions de concentrations 10, 30, 50, 70, 90 et 100 mg/L ;
- Prélever à l'aide d'une pipette 5ml d'échantillon et l'introduire dans un bécher ;
- Evaporer à sec ;

- Laisser refroidir et ajouter 2ml du réactif sulfophénique ;
- Attendre 10min et ajouter ensuite 10ml d'eau distillée et un volume d'ammoniaque de 10 à 15 ml qui dévoile une coloration jaune, compléter à 50ml avec de l'eau distillée ;
- Réaliser la lecture sur le spectromètre à la longueur d'onde $\lambda=440$ nm ;
- Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous :

DO	0	0.050	0.196	0.306	0.392	0.542	0.598
NO ⁻² ₃ (mg/L)	0	10.000	30.000	50.000	70.000	90.000	100.000

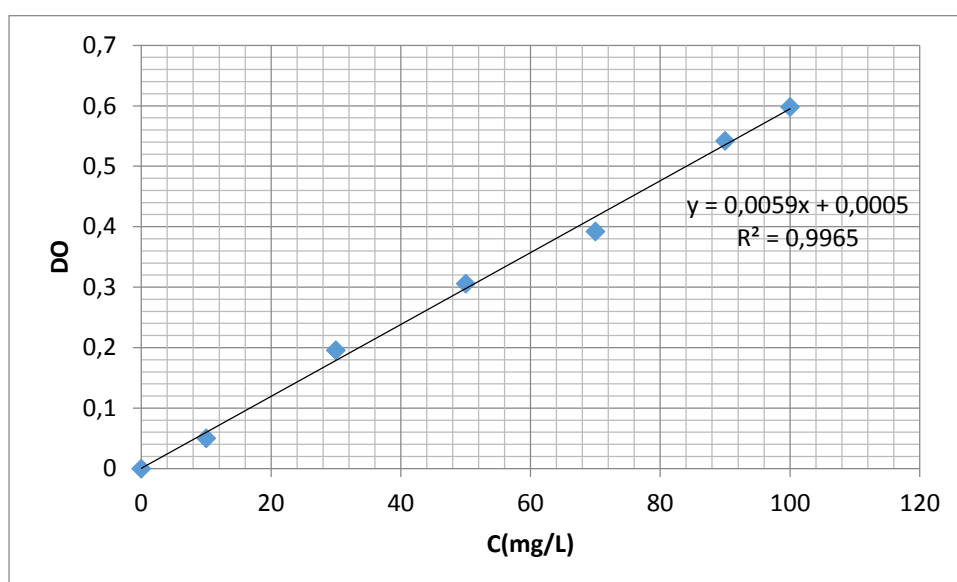


Figure 4 : Courbe d'étalonnage des Nitrates

Pour notre sol on a (DO=0.067) ce qui nous donne une concentration de nitrates de :

$$C(\text{NO}^{-2}_3) = 11.02 \text{ mg/L}$$

3.3. Dosage de l'azote ammoniacal

➤ Réactifs utilisés

- Iodure de potassium KI ;
- Dichlorure de mercure HgCl₂ ;
- Hydroxide de sodium NaOH ;

- Tartrate double de potassium et de sodium ($C_4H_4O_6 KNa, 4H_2O$) ;
- Chlorure d'ammonium $NH_4 Cl$

➤ **Préparation du réactif Nessler**

- Dissoudre 50 g d'iodure de potassium dans 35ml d'eau distillée ;
- Ajouter une quantité suffisante de solution saturée de dichlorure de mercure jusqu'à ce qu'un léger précipité subsiste ;
- Introduire 400ml de solution d'hydroxyde de sodium 9N ;
- Ajuster le volume à 1L ;
- Laisser reposer, décanter.

➤ **Préparation du tartrate double de potassium et de sodium**

- Dissoudre 125g de tartrate double de sodium et de potassium dans 250ml d'eau chaude ;
- Après refroidissement, ajouter 12,5 ml de réactif Nessler ;
- Laisser reposer 2jours environ, puis filtrer ;
- A conserver ensuite au réfrigérateur.

➤ **Préparation de la solution étalon azote ammoniacal (10 mg/L de NH_4^+)**

- Dissoudre 2.97 g de chlorure d'ammonium de l'eau distillée ;
- Compléter à 100ml avec de l'eau distillée en fiole jaugée ;
- La solution obtenue est ensuite diluée au 1/10 ;
- A conserver au réfrigérateur.

➤ **Courbe d'étalonnage**

- Dans une série de fioles jaugées de 50ml, introduire les quantités de solution étalon de l'azote ammoniacal suivants : 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20 et 25 ml ;
- Compléter à 50ml avec de l'eau distillée et ajouter 2ml de la solution de tartrate puis mélanger ;
- Ajouter 2ml du réactif Nessler puis mélanger à nouveau ;
- Attendre 10min et effectuer les mesures de spectromètre à la longueur d'onde $\lambda=420nm$;
- Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous :

DO	0	0.003	0.006	0.014	0.029	0.04	0.054	0.060
NH ⁺ ₄ (mg/L)	0	0.200	0.400	1.000	2.000	3.000	4.000	5.000

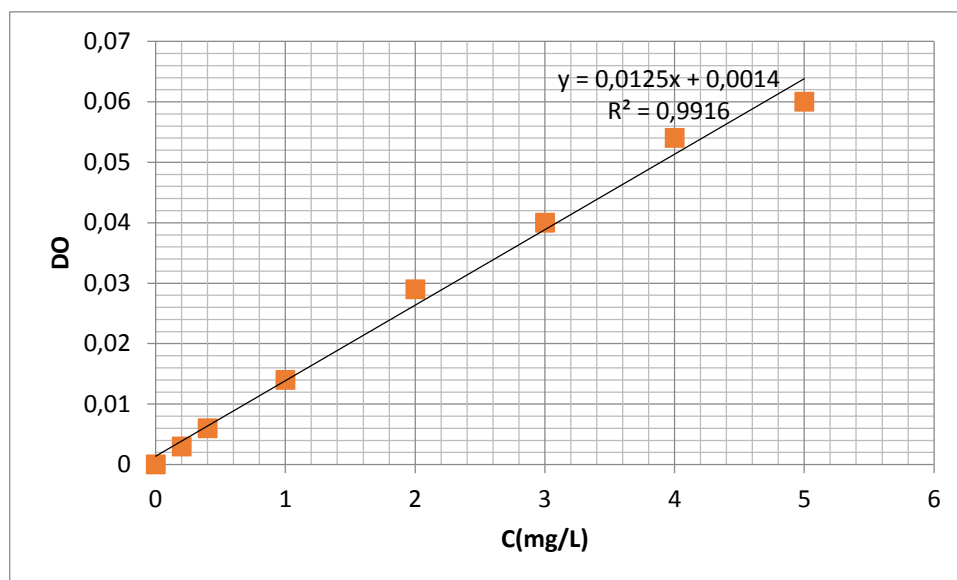


Figure 5 : courbe d'étalonnage de l'Azote Ammoniacal

3.4. Dosage du Phosphore

➤ Réactifs utilisés

- acide ascorbique C₆H₈O₆ ;
- acide sulfurique H₂SO₄ (9N) ;
- tartrate d'antimoine et de potassium ;
- paramolybdate d'ammonium ;
- dihydrogénophosphate de potassium KH₂PO₄.

➤ Préparation de la solution molybdate acide

- Dissoudre 13g de tartrate d'antimoine et de potassium dans 100ml d'eau distillée ;
- Diluer 230ml de H₂S (9N) dans 70 ml d'eau distillée puis l'ajouter à la solution précédente.
- Ajouter au mélange la solution suivante : dissoudre 0.35g de paramolybdate d'ammonium dans 100ml d'eau distillée.

➤ **Préparation de la solution ascorbique**

- Dissoudre 10g d'acide ascorbique dans 100ml d'eau distillée.

➤ **Préparation de la solution étalon**

- Dissoudre 0.2197 g de KH_2P dans 800 ml d'eau distillée, ajouter 10 ml d'acide sulfurique (4.5 M) puis compléter à 1000ml avec de l'eau distillée (solution mère 50mg/L de P) ;
- Préparer une solution fille à 2mg/L.

➤ **Courbe d'étalonnage**

- dans une série de fioles jaugées de 50ml, faites une dilution de la solution fille (2mg/L) correspondant aux concentrations suivantes : 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 mg/L ;
- ajuster à 50ml de l'eau distillée, puis prélever de chaque fiole un volume équivalent à 40ml ;
- ajouter 1ml de la solution d'acide ascorbique+ 2ml de la solution e molybdate acide ;
- une couleur bleue apparaîtra, attendre 30 min, la lecture des densités optiques peut s'effectuer à l'aide d'un spectromètre à une longueur d'onde égale à 880nm ;
- les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous :

DO	0	0.025	0.082	0.153	0.237	0.347	0.428
C(p) (mg/L)	0	0.2	0.4	1.0	2.0	4.0	5.0

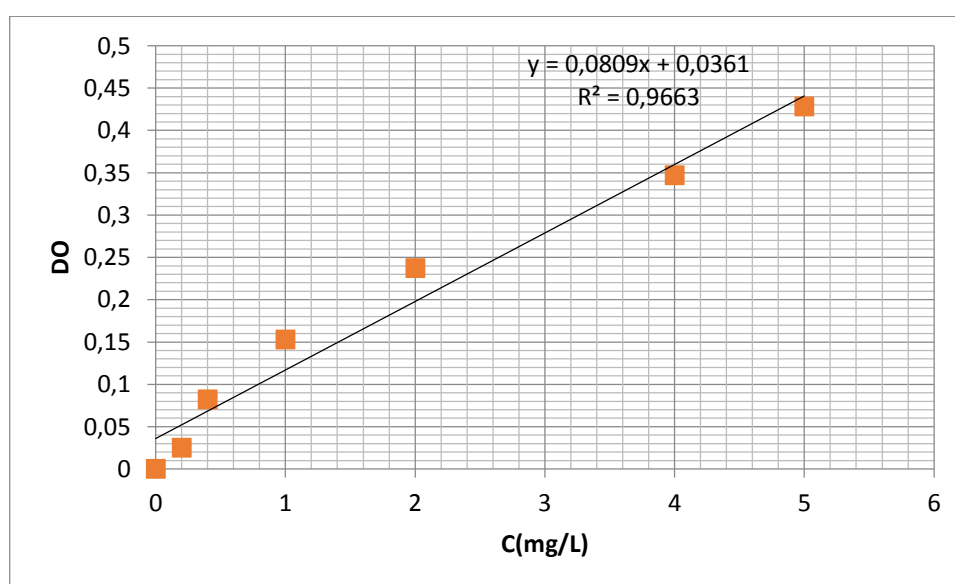


Figure 6 : Courbe d'étalonnage du Phosphore.