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

Université Yahia FARES de MEDEA

Faculté de Technologie



Département de Génie des Procédés et Environnement

THESE DE DOCTORAT

***Spécialité** : Génie des Procédés et Environnement*

Thème :

Etude Expérimentale et Numérique de la Dépollution Chimique d'un Sol Contaminé

Présentée par

Smara Mahdia

Devant le jury composé de :

Krea Mohamed	*Pr. Université Yahia FARES de Médéa*	*Président*
Cherifi Hakima	*Pr. Université Yahia FARES de Médéa*	*Examinatrice*
Yous Radhia	*Dr. Université Yahia FARES de Médéa*	*Examinatrice*
Ladeg Sofyane	*Dr. Université de Tissemsilt*	*Examinateur*
Khalladi Razika	*Dr. Université Yahia FARES de Médéa*	*Encadrant*
Moulai Mostefa Nadji	*Pr. Université Yahia FARES de Médéa*	*Co- Encadrant*

Année Universitaire : 2024– 2025

Remerciements

Avant toute chose, je remercie Dieu le tout puissant, pour m'avoir donné la force et la patience, pour mener bien et terminer ce travail.

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire Matériaux et Environnement (LME), de l'Université de Médéa. Je tiens à adresser mes sincères et chaleureux remerciements à mon encadrant M^{me} KHALLADI Razika, pour m'avoir aidé à réaliser ce travail sous sa direction. Je lui exprime ma sincère reconnaissance pour ses suggestions tout au long de ces années de thèse ainsi pour le temps et l'intérêt qu'elle a porté à ce travail, notamment, ces critiques constructives, son savoir scientifique. Son soutien permanent qu'elle m'a témoigné m'a permis d'obtenir de nouvelles connaissances scientifiques pour conduire ce travail dans le bon sens.

Je tiens à remercier aussi mon co-directeur de thèse, Professeur MOULAI-MOSTEFA Nadji, pour tous les efforts qu'il a fourni pour la réalisation de ce travail.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur KREA Mohamed, Professeur à l'Université de Médéa, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider ce jury.

Je remercie vivement, Madame CHERIFI Hakima, Professeur à l'Université de Médéa, Madame YOUS Radhia, Maitre de Conférences A, à l'Université de Médéa, ainsi que Monsieur LADEG Sofyane, Maitre de Conférences A, à l'Université de Tissemsilt, d'avoir accepté d'examiner ce travail et faire partie du jury.

Mes remerciements cordiaux vont au personnel du laboratoire de génie des procédés et de l'environnement de la zone industrielle SONATRACH (GL1-Z) à Arzew (Oran), qui m'ont beaucoup aidé.

Par ailleurs, je remercie toute personne qui de près ou de loin a contribué à faire avancer ce travail de thèse.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

A la mémoire de ***MA MÈRE*** *qui a toujours aimé me voir au moins ingénieur.*

A mes sœurs Djaouida et fayza , et a mes frères Ben et Ismail

A mes nièces Rihana et Zahra

A toutes mes amies et surtout Nadia et Imen

A chaque personne qui a contribué à la réalisation de ce travail de près comme de loin.

Ce n'est pas le chemin qui est difficile,
C'est le difficile qui est le chemin »

Sören Kierkegaard

ملخص

كان الهدف من هذا العمل هو نمذجة النتائج التجريبية للأكسدة الكيميائية لتربة ملوثة فعليًا بالهيدروكربونات النفطية، وذلك لتحسين ظروف التشغيل من أجل عملية فعالة. تنقسم هذه الدراسة إلى ثلاثة أجزاء. في الجزء الأول، يتم دراسة أكسدة الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات (HAP) بواسطة بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2) وكاشف فنتون (H_2O_2/Fe^{2+}) تجريبيًا. ثم، في الجزء الثاني، يتم فحص كفاءة البيروكزون، الذي هو خليط من الأوزون (O_3) و H_2O_2 ، تجريبيًا لأكسدة الهيدروكربونات البترولية الكلية (HPT). ثالثًا، تمت دراسة نتائج الجزء الأول رقميًا.

تم دراسة تأثير العامل المؤكسد والنسبة المولارية لمفاعل فنتون على فعالية أكسدة HAP .كشفت النتائج أن تركيز H_2O_2 أعلى من 25 ملمول/لتر يؤدي إلى زيادة طفيفة في ثوابت السرعة لنموذج الرتبة الأولى ، بمعدل إزالة يتراوح بين 57% و75.6%. أظهر مفاعل فنتون فعالية أكبر في تحلل HAP مقارنة بـ H_2O_2 وحده، مع معدلات إزالة تتراوح بين 84.7% و99.9%. يؤثر تغير pH خلال عملية الأكسدة على تحللHAP ، حيث أعطت الظروف القلوية المعتدلة (8.6-7.1) معدلات إزالة مرتفعة لجميع التجارب. تشير التحاليل باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فوريه (FTIR) إلى إزالة كبيرة لـ HAP بعد معالجة التربة بالأكسدة، حيث أظهرت كل من العوامل المؤكسدة فعالية مماثلة في التحلل الكامل للهيدروكربونات. تتضمن آليات تحلل HAP بواسطة H_2O_2 ومفاعل فنتون تكوين الجذور الهيدروكسيلية، حيث يظهر الأخير فعالية أكبر بفضل المحفز Fe^{2+}.

تم استخدام نمذجة أكسدة فنتون لـ HAP بواسطة الانحدار باستخدام العملية الغاوسية (GPR) لمحاكاة قيم C/C_0. كان التنبؤ متقارباً للغاية مع معامل ارتباط $R \geq 0.99$ وخطأ تربيعي متوسط 0.117×10^{-3} = (RMSE) .و باستخدام خوارزمية محسن الذئب الرمادي (IGWO) كانت المعلمات المثلى المحسوبة هي: وقت المعالجة = 60 دقيقة، النسبة المولارية H_2O_2/Fe^{2+} = 200 وتركيز Fe^{2+} =2 مول/لتر. يوضح انحراف قدره 10^{-3} بين القيمة المتنبأ بها والتجريبية موثوقية نموذج GPR المطو. و بناءً على هذه النتائج، تم تطوير واجهة تحسين وتنبؤ باستخدام MATLAB بهدف تقليل نسبة التركيز المخفضة.(C/C_0)

علاوة على ذلك، أظهرت تركيزات البيروكسون بمقدار 1.2 مول/كلغ من التربة، و6 مول/كلغ من التربة، تحللًا واعدًا للهيدروكربونات البترولية الكلية بنسبة 70% و90% على التوالي، بعد ساعة واحدة من المعالجة عند pH حر.

الكلمات المفتاحية: التربة الملوثة، الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات، الهيدروكربونات البترولية الكلية، الأكسدة الكيميائية، بيروكسيد الهيدروجين، مفاعل فنتون، بيروكسون، الحركية، pH، النمذجة، الانحدار باستخدام العملية الغاوسيةGPR ، خوارزمية محسن الذئب الرماديIGWO.

Résumé

L'objectif de ce travail était de modéliser les résultats expérimentaux de l'oxydation chimique d'un sol réellement contaminé par des hydrocarbures pétroliers, afin d'optimiser les conditions opératoires pour un procédé efficace. Cette étude est divisée en trois parties. Dans la première partie, l'oxydation des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) par le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et le réactif de Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}), est étudiée expérimentalement. Ensuite, dans la deuxième partie, l'efficacité du peroxone, qui est un mélange d'ozone (O_3) et de (H_2O_2), est examinée expérimentalement pour l'oxydation des hydrocarbures pétroliers totaux (HPT). Troisièmement, les résultats de la première partie ont été étudiés numériquement. L'effet de l'oxydant et du rapport molaire du réactif Fenton sur l'efficacité de l'oxydation des HAP est également examiné. Les résultats révèlent qu'une concentration de H_2O_2 au-dessus de 25 mmol/L entraîne une légère augmentation des constantes de vitesse pour le modèle pseudo premier ordre, avec un taux d'élimination compris entre 57 % et 75.6 %. Le procédé de Fenton démontre une plus grande efficacité dans la dégradation des HAP par rapport au H_2O_2 seul, avec des rendements allant de 84.7 % jusqu'à 99.9 %. L'évolution du pH au cours du processus d'oxydation influence la dégradation des HAP, où les conditions moyennement alcalines (7.1 - 8.6) favorisent des taux d'élimination élevés pour tous les essais. L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) indique une élimination significative des HAP après traitement des sols par oxydation, où les deux oxydants montrant une efficacité comparable dans la dégradation complète des hydrocarbures. Les mécanismes de dégradation des HAP par H_2O_2 et réactif Fenton impliquent la formation de radicaux hydroxyles, ce dernier présentant une plus grande efficacité grâce au catalyseur Fe^{2+}. L'optimisation de l'oxydation Fenton des HAP par la régression du processus gaussien (GPR) a été employée pour simuler les valeurs de C/C_0. La prédiction était très convergente avec un coefficient de corrélation $R \geq 0{,}99$ et une erreur quadratique moyenne RMSE = $0.117.10^{-3}$. En utilisant l'algorithme IGWO (Optimiseur de loup gris amélioré), on retrouve les paramètres optimaux (temps de traitement = 60 min, rapport molaire H_2O_2/Fe^{2+} = 200 et concentration de Fe^{2+} = 2 mol/L). Un écart de 10^{-3} entre la valeur prédite et expérimentale montre la fiabilité du modèle GPR développé. Sur la base de ces résultats, une interface d'optimisation et de prédiction a été développée à l'aide de MATLAB, dans le but de minimiser le rapport de la concentration réduite (C/C_0). Par ailleurs, les concentrations en peroxone de 1.2 mol/kg de sol, et 6 mol/kg de sol, ont montrés une dégradation prometteuse des HPT de 70% et 90% respectivement, après 1 heure de traitement à pH libre.

Mots clés : Sols pollué, HAP, HPT, oxydation chimique, peroxyde d'hydrogène, réactif de Fenton, Peroxone, Cinétique, pH, optimisation , régression du processus gaussien GPR, Algorithme Optimiseur de loup Gris Amélioré IGWO.

Abstract

The objective of this work was to model the experimental results of the chemical oxidation of soil actually contaminated by petroleum hydrocarbons, in order to optimize the operating conditions for an effective process. This study is divided into three parts. In the first part, the hydrogen peroxide (H_2O_2) and Fenton's reagent (H_2O_2/Fe^{2+}) oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) is studied experimentally. Then, in the second part, the efficiency of peroxone, which is a mixture of ozone (O_3) with H_2O_2, was experimentally investigated for the oxidation of total petroleum hydrocarbons (TPHs). Thirdly, the results of the first part were numerically studied. The effect of oxidant and Fenton's reagent molar ratio on the efficiency of PAH oxidation is examined. The results reveal that H_2O_2 concentrations above 25 mmol/L lead to a slight increase in rate constants for the pseudo-first order model, with removal rates ranging between 57% and 75.6%. The Fenton process showed greater efficiency in degrading PAHs compared to H_2O_2 alone, with yields ranging from 84.7% to 99.9%. The evolution of pH during the oxidation process influences the degradation of PAHs, with moderately alkaline conditions (7.1-8.6) favoring high removal rates in all tests. Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis indicates significant PAH removal after soil oxidation with both oxidants, showing comparable efficiency in the complete degradation of hydrocarbons. The degradation mechanisms of PAHs by H_2O_2 and Fenton's reagent involve the formation of hydroxyl radicals, with the latter presenting greater efficiency due to the catalyst Fe^{2+}. Optimising Fenton oxidation of PAHs using Gaussian Process Regression (GPR) was employed to simulate the values of C/C_0. The prediction was highly convergent with a correlation coefficient $R \geq 0.99$ and a root mean square error (RMSE) of $0.117.10^{-3}$. Using the Improved Grey Wolf Optimizer (IGWO) algorithm, we deduced the optimal conditions (treatment time = 60 min, H_2O_2/Fe^{2+} molar ratio = 200, and Fe^{2+} concentration = 2 mol/L). A deviation of 10^{-3} between the predicted and experimental values shows the reliability of the developed GPR model. Based on these results, an optimization and prediction interface was developed using MATLAB, aiming to minimize the reduced concentration ratio (C/C0). Furthermore, peroxone concentrations of 1.2 mol/kg soil and 6 mol/kg soil showed promising degradation of TPHs of 70% and 90%, respectively, after 1 hour of treatment at free pH.

Keywords: Contaminated soil, PAH, TPHs, chemical oxidation, hydrogen peroxide, Fenton's reagent, peroxone, kinetics, pH, optimisation , Gaussian Process Regression (GPR), Improved Grey Wolf Optimizer (IGWO) algorithm.

Table des Matières

I. Introduction générale 1

Chapitre I: Généralités sur la pollution des sols par les hydrocarbures

I.1. Introduction : 5

I.2. Hydrocarbures pétroliers totaux : 5

I.2.1.Définitions des HPT : 5

I.2.2 .Familles ou fractions des HPT : 5

I.2. 3. Hydrocarbures aromatiques polycycliques : 6

I.2. 4. Propriétés physico-chimiques des HAP : 7

I.2. 2.Toxicité des Hydrocarbures pétroliers : 8

I.5.2.1. Toxicité des BTEX chez l'Homme : 10

I.5.2.2. Toxicité des BTEX chez les animaux : 10

I.3. Les Hydrocarbures pétroliers dans l'environnement : 11

I.3.1. HAP d'origine naturelle : 11

I.3.2 HAP d'origine anthropogénique : 11

I.4. Sols pollués : 12

I.5. Caractérisation d'un sol pollué : 13

I.5.1. Devenir des hydrocarbures pétroliers dans le sol : 13

I.6. Métabolisme des hydrocarbures pétroliers : 15

I.6.1. Métabolisme des HAP : 15

I.6.2. Métabolisme des BTEX 16

I.7.Réglementations Algérienne pour la qualité des sols : 17

I.8. Conclusion : 17

Chapitre II : Oxydation chimique des sols pollués

II. Introduction : 18

II.1. Méthodes de traitement des sols pollués et critères de choix 18

II.2. Oxydation chimique des sols pollués : 22

II.2.1.Principe de l'oxydation chimique : 22

II.2.2.Mécanismes d'oxydation : 23

II.3. Oxydants usuellement utilisés : 23

II.3.1.Peroxyde d'Hydrogène : 23

II.3.2. Réactifs de Fenton : 23

II.3.3. Peroxone : 24

II.4.Traitement In-situ par oxydation chimique : 25
II.5. Comparaison entre le peroxyde d'hydrogène et le réactif de Fenton : 25
II.6. Thermodynamique de la réaction d'oxydation : 26
II.7. Avantages et limitations de la remédiation des sols par oxydation chimique : 26
II.8. Travaux antérieurs sur la remédiation des sols par Oxydation chimique : 27
II.9. Conclusion : 27
Chapitre III : Matériels et méthodes
III.1. Introduction : 28
III.2. Produits chimiques utilisés : 29
Réactif de Fenton: 29
Peroxone: 29
III.3. Préparation des échantillons de sols contaminés : 30
III.4. Caracterisation des échantillons de sols contaminés : 31
III.4.1. Caractéristiques physicochimiques : 31
III.4.2. Composition du sol pollué : 31
III.5. Dosage des hydrocarbures pétroliers : 32
III.5.1. Dosage par spectrophotométrie UV-Vis : 32
III.5.2. Dosage par spectrométrie infrarouge : 32
III .6. Etude de l'oxydation par peroxyde d'hydrogène et réactif de Fenton : 32
III .7.Cinétique de dégradation des HAP : 33
III .8.Effet de l'oxydation sur la nature du sol traité : 34
III .9.Etude de l'oxydation des HPT par peroxone : 34
III .10. Efficacité des procédés d'oxydation étudiés : 35
III.11.Etude numérique de l'oxydation des HAP par la régression par processus gaussien 35
III.11.1. Généralités sur la méthode Régression par processus gaussien 35
III.11.2.Application de la régression par processus gaussien 36
III.11.3.Application de l'algorithme Improved Grey Wolf Optimizer 37
III.11.4.Développement d'une interface pour l'optimisation et la prédiction 37
III.12.Conclusion : 37
Chapitre IV : Résultats et discutions
IV.1. Introduction : 38
IV.2. Propriétés physicochimiques du sol étudié : 38
IV.3. Résultats de la composition du sol pollué : 38
IV.4 . Résultats de l'oxydation par peroxyde d'hydrogène et le réactif de Fenton : 39
IV.4 .1. Effet de la concentration d'oxydant : 39
IV.4 .2. Résultat de l'étude cinétique : 42

IV .4 .3.Comparaison entre l'oxydation par péroxyde et par Fenton : 52
IV.4.4.Evolution du pH au cours du processus d'oxydation 53
IV.4.5. Impact de l'oxydation Fenton sur le sol traité :..... 55
IV.4.6.Mécanisme proposé de l'oxydation des HAP par peroxyde d'hydrogène et Fenton:.....57
Mécanisme de dégradation des HAP par H_2O_2 :..... 58
Mécanisme de dégradation des HAP par réactif Fenton (H_2O_2 /Fe^{2+}) :..... 58
IV.5. Résultats de l'oxydation par peroxone :..... 59
IV.6.Régression par processus gaussien de l'oxydation par peroxyde d'hydrogène et Fenton :.....61
IV.6.1. Performances du modèle GPR : 61
IV.6.2. Analyse résiduelle du modèle GPR :..... 64
IV.7. Optimisation et validation des conditions optimales :..... 65
IV.8. Interface pour l'optimisation et la prédiction : 66
IV.9.Conclusion : 67
Conclusion générale 69
Travaux scientifiques 71
Références bibliographiques : 72
Annexes..... 83

Liste des Tableaux

Tableau I.1: Composition élémentaire des hydrocarbures pétroliers..... 6

Tableau I.2: Données physico-chimiques sur les BTEX et les hydrocarbures aromatiques polycycliques 8

Tableau I.3: Propriétés et toxicités de quelques HAP prioritaire selon L'EPA..... 9

Tableau I.4: Effets toxiques des BTEX chez l'Homme 10

Tableau I.5: Données de toxicité aigüe pour l'absorption des hydrocarbures aromatiques monocycliques par voie orale 11

Tableau II.1: Méthodes de traitement des sols pollués **:**..... 19

Tableau II.2: Matrice de possibilités de dépollution pour les polluants organique **:**..... 20

Tableau II.3: Exemple de procédés de dépollution des sols pollués par les hydrocarbures**:**.....21

Tableau II.4: Travaux antérieurs sur la remédiation des sols par Oxydation chimique 27

Tableau III.1: Propriétés chimiques et physique du Peroxyde d'Hydrogène..... 29

Tableau III.2: Conditions de l'oxydation par peroxyde d'hydrogène et réactif Fenton.....33

Tableau IV.1: Propriétés du sol étudié 38

TableauIV.2: Composition du sol pollué..... 39

Tableau IV.3: Paramètres de régression des cinétiques de la réaction d'oxydation**……..**51

Tableau IV.4: Performances du modèle GPR.....61

Tableau IV.5: Comparaison entre les réponses réelles et prévues dans les conditions optimales.....64

Listes des Figures

Figure I.1: Formules semi-développées des 16 HAP prioritaires selon l'US EPA.....7

Figure I.2 : Devenir des HAP dans les écosystèmes 14

Figure I.3: Cis-dihydrodiols et composés aromatiques dihydroxylés formés après oxydation du naphtalène et du phénanthrène.....15

Figure I.4: Métabolisme du naphtalène CYP P450 : cytochrome P450, en bleu les métabolites urinaires..... 16

Figure I.5 : Métabolisme du benzène 17

Figure II.1 : Schéma de l'oxydation chimique in situ 22

Figure II.2. Représentation des coûts impliqués dans diverses technologies de remédiation pour les HAP **:**.....26

Figure III.1 : Organigramme du travail expérimental**.....**28

Figure III.2 : Vue aérienne par Google Earth (2019) de la zone d'échantillonnage GL1-Z....30

Figure IV .1 : Evolution temporelle du rapport C/C_0 pour les différents essais. (a: H_1 et F_1, b: H_2 et F_2, c: H_3 et F_3, d: H_4 et F_4**)** 41

Figure IV.2.: Représentation graphique du cinétique pseudo premier ordre (a) et deuxième ordre (b) pour essais (H_1).....43

Figure IV.3.: Représentation graphique du cinétique pseudo premier ordre (a) et deuxième ordre (b) pouress ais (H_2) 44

Figure IV.4.: Représentation graphique du cinétique pseudo premier ordre (a) et deuxième ordre (b) pour essais (H_3) **.....**45

Figure IV.5.: Représentation graphique du cinétique pseud premier ordre (a) et deuxième ordre (b) pour essais (H_4).....46

Figure IV.6: Représentation graphique du cinétique pseudo premier ordre (a) et deuxième ordre (b) pour essais (F_1) 47

Figure IV.7.: Représentation graphique du cinétique pseudo premier ordre (a) et deuxième ordre (b) pour essais (F_2) 48

Figure IV.8.: Représentation graphique du cinétique pseudo premier ordre (a) et deuxième ordre (b) pour essais (F_3) 49

Figure IV.9.: Représentation graphique du cinétique pseudo premier ordre (a) et deuxième ordre (b) pour essais (F_4) 50

Figure IV.10. : Comparaison du taux d'élimination des HAP traité par le peroxyde d'Hydrogène et le réactif Fenton (H_2O_2 /Fe^{2+}) à différentes concentration.....52
Figure IV.11 : Evolution temporelle du pH pour l'oxydation par H_2O_2 53
Figure IV.12 : Evolution temporelle du pH pour l'oxydation par Fenton.....53
Figure IV.13: Spectre FTIR du sol pollué avant et après traitement par le procédé Fenton (a) et par le peroxyde d'hydrogène (b). (PS : Sol pollué).....55
Figure IV.14 : Mécanisme de dégradation des HAP en utilisant H_2O_2 et H_2O_2/Fe^{2+}.....58
Figure IV.15 : Taux d'élimination des HPT et variation du pH du sol traité avec1,2 mol/kg de peroxone.....59
Figure IV.16 : Taux d'élimination des HPT et variation du pH du sol traité avec 6 mol/kg de peroxone.....59
Figure IV.17: Tracés des valeurs prédites par le modèle GPR en fonction des valeurs expérimentales. (a) phase de formation, (b) phase de validation et (c) toutes les phases.....62
Figure IV.18 : Résidus relatifs au modèle GPR établi, (a) les données expérimentales et prédites des échantillons ; (b) Distribution des erreurs par instance 63
Figure IV.19 : Interface MATLAB pour l'optimisation et la prédiction de C/C_0 en utilisant IGWO et GPR.....65

Liste des Abréviations

Abs : absorbance

ARD : Rationnelle quadratique, exponentielle

BTEX: Benzène, toluène, éthylbenzène, xylène

C_0: Concentration initiale du polluant (mg kg^{-1})

C : Concentration du polluant dans le sol traité (mg kg^{-1})

C_t : Concentration au temps t

COT : Carbone organique total

EQM : Erreur quadratique moyenne

F : Sol traité par le réactif de Fenton

GC-MS : Chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse

H : Sol traité par le peroxyde d'hydrogène

HAP : Hydrocarbure aromatique polycyclique

HPLC : Chromatographie liquide haute performance

HPT : Hydrocarbures pétroliers totaux

IGWO : Algorithme Improved Grey Wolf Optimizer

IRTF : Spectres Infrarouges par Transformée de Fourier

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

K_1: Constante de vitesse du modèle de Lagergren (min^{-1})

K_2: Constante de vitesse du modèle du 2eme ordre (g mg^{-1} min^{-1})

pH: Potentiel d'hydrogène

pKa : Constante d'acidité

POA : Procédés d'oxydation avancés

POP : Polluants organiques persistants

PS : Sol pollué

RPG : Régression par processus gaussien

R^2: Coefficient de corrélation

SM : Solution mère

t: Temps (min)

T : Température (°C)

UV : Ultra-violet

V :Volume de la sollution (L)

λ: Longueur d'onde (nm)

Introduction Générale

La protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure de la société mondiale qui motive, à la fois les études sur la réduction des facteurs initiateurs de la pollution, et les recherches expérimentales et numériques pour l'amélioration des méthodes de dépollution actuelles [1]. Les hydrocarbures pétroliers totaux (HPT) et particulièrement les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) représentent un défi environnemental. Etant principalement issus de la combustion incomplète de diverses matières organiques telles que le charbon, le pétrole, l'essence et le bois, ces composés ont gagné leur place en tant que polluants prioritaires. L'urgence qui entoure les HPT et les HAP est justifiée par leur toxicité et leur cancérogénicité marquées, ainsi que par leur remarquable résistance à la biodégradation complète [1,2]. En effet, leur faible solubilité dans l'eau et leur stabilité chimique perpétuent leur présence dans le sol, ce qui a des répercussions durables sur les écosystèmes et la santé humaine [2].

Vue que les activités industrielles contribuant de manière significative à la pollution des sols augmentent de jour en jour, l'impératif d'une stratégie de traitement efficace et réalisable des sols contaminés, devient de plus en plus évident [3,4]. La classification des hydrocarbures pétroliers en tant que polluants organiques persistants (POP) souligne l'ampleur du défi, qui nécessite des approches de restauration des sols globales, écologiques, rentables et efficaces [5]. Les interactions complexes entre les hydrocarbures et le sol compliquent davantage le déroulement du procédé de traitement. Généralement, ces composés présentent des tendances à la séquestration et à la sorption sur la matière organique du sol, ce qui les rend moins accessibles et constitue un obstacle majeur pour les méthodes de traitement traditionnelles telles que les processus biologiques, l'extraction du sol ou le lavage [3].

En réponse, l'oxydation chimique apparaît comme une solution prometteuse et plus efficace, offrant des possibilités de dégradation ciblée et complète des polluants. Le succès de cette technique dépend d'une compréhension nuancée des propriétés du sol, et des contaminants ainsi que des niveaux de contamination et des objectifs spécifiques de la remédiation [6]. En fait, l'efficacité de ces méthodes dépende essentiellement de l'interaction efficace entre les oxydants utilisés et les contaminants [6,7]. Dans ce contexte, l'oxydation chimique, a fait preuve d'un succès remarquable dans l'élimination de plusieurs hydrocarbures pétroliers des sols, montrant une efficacité de remédiation robuste pour divers types de sol et niveaux de pollution [8,9]. Des travaux considérables ont été consacrés à la mise au point de techniques de remédiation des sols

[10], qui font principalement appel à des processus physiques, chimiques et biologiques et à leurs combinaisons. Les procédés d'oxydation avancés (POA) sont des méthodes chimiques puissantes de plus en plus populaires pour la remédiation des sols contaminés par des substances organiques, et sont considérés comme plus efficaces que les approches physiques et biologiques [11]. Le processus d'oxydation chimique, qui implique l'injection d'une solution oxydante dans la zone de traitement, est un outil de transformation, en particulier dans les sols qui ont été contaminés par des polluants organiques toxiques et persistants [12,13]. Dans ce paysage complexe, le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), le réactif de Fenton ainsi que le peroxone (mélange d'Ozone O_3 et de peroxyde d'hydrogène H_2O_2), apparaissent comme des oxydants clés. Le processus de Fenton (H_2O_2+Fe^{2+}), où H_2O_2 est l'espèce oxydante et Fe(II) agit comme catalyseur homogène pour faciliter la formation des radicaux du peroxyde d'hydrogène, est l'un des procédés alternatifs les plus utilisées [14,15]. Alors que l'application du peroxyde d'hydrogène est tempérée par ses limites dans des conditions de pH neutre ou alcalin en raison de la formation d'eau, la réaction de Fenton et par peroxone offre une voie marquée par une réactivité élevée du radical hydroxyle ($OH^{\cdot}$), capable d'oxyder une gamme variée de contaminants organiques, facilitée par un pH alcalin dans la réaction chimique [14,16].

Les travaux de recherche sur l'oxydation chimique des hydrocarbures pétroliers, souvent menés à l'échelle du laboratoire dans des réacteurs fermés agités, offre des informations précieuses. Utilisant fréquemment des échantillons provenant de zones industrielles contaminées, et marquées par l'activité pétrolière, ces études, fournissent une base pour une compréhension plus profonde de la dynamique complexe impliquée dans l'élimination de ces polluants [17,18]. La sélection minutieuse des oxydants dans ces études est guidée non seulement par leur efficacité, mais aussi par l'impératif de préserver l'intégrité de l'environnement du sol. Des observations notables, telles que l'influence du réactif de Fenton sur la teneur en carbone organique total (COT) dans le sol et son impact sur la croissance des microbes indigènes du sol, apportent des éléments clés pour progresser les stratégies de remédiation et pour améliorer la qualité de l'environnement.

En vue d'évaluer leurs implications écologiques [19], les préoccupations concernant l'impact sur l'environnement de la dégradation rapide des hydrocarbures par oxydation chimique ne cessent de croître. Ainsi, de jour en jour, la recherche de méthodes de remédiation respectueuses de l'environnement, sous des conditions optimales de concentration, et de temps prend de l'importance [20,21]. Ceci a conduit à l'implication des méthodes computationnelles dans ce processus, et en particulier la régression par processus Gaussien (GPR). Cette dernière est une technique de *Machine Learning* utilisée pour la régression et la prédiction. Elle se distingue par

sa capacité à offrir des prédictions précises accompagnées d'une estimation de l'incertitude associée à ces prédictions.

Dans ce contexte, la présente étude a pour objectif principal d'évaluer de manière expérimentale et numérique l'efficacité de l'oxydation chimique d'un sol pollué par les hydrocarbures pétroliers, en visant, en premier temps, les HAP. Malheureusement, l'étude menée sur les HPT n'a pu être achevée, à cause de difficultés expérimentales. Parallèlement, la modélisation par la régression du processus gaussien (GPR) a été employée pour optimiser les conditions de dégradation, en utilisant l'algorithme IGWO (Improved Grey Wolf Optimizer) pour déterminer les paramètres optimaux. En outre, une interface d'optimisation et de prédiction a été développée, dans le but de minimiser la concentration réduite (C/C_0) des HAP, un paramètre critique dans le procédé d'oxydation étudié.

Dans l'ensemble, la nouveauté de ce travail réside dans son approche intégrée, combinant des études expérimentales, des techniques de modélisation avancées et le développement d'applications pratiques pour relever le défi de la remédiation des sols pollués. Le présent manuscrit comporte quatre chapitres. Le premier chapitre présente une étude bibliographique la pollution des sols par les hydrocarbures pétroliers, en particulier les HAP. Les propriétés, l'impact et la toxicité de ces polluants est brièvement détaillée. Dans le deuxième chapitre des généralités sur le procède d'oxydation chimique, ainsi que les oxydants employés pour la remédiation des sols pollué par les hydrocarbures sont exposées. Ensuite, le troisième chapitre détaille l'essentielle de la procédure expérimentale, évoquant le matériels et les méthodes utilisées, ainsi que le calcul numérique réalisés sur les différents systèmes étudiés. L'effet de : la nature de l'oxydant chimique, la dose du peroxyde d'hydrogène, sur le processus Fenton et sur la dégradation des HAP a été étudié. En outre, L'exploitation de la cinétique de la réaction d'oxydation a été menée sur les modèles pseudo premier ordre et pseudo deuxième ordre.

Dans le chapitre quatre, l'ensemble des résultats obtenus sont regroupés. En premier, la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) a été menée par le biais de processus d'oxydation chimique utilisant le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et le réactif Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}). L'impact de la concentration de l'oxydant et du rapport molaire (H_2O_2/Fe^{2+}) sur la cinétique de décomposition des HAP, tout en surveillant l'évolution du pH pendant l'oxydation, a été examiné. En outre, l'examen du mécanisme de dégradation a permis d'élucider les réactions chimiques sous-jacentes impliquées dans la décomposition des HAP. Ensuite, dans une étude restreinte séparée, le pouvoir du peroxone, couplant le peroxyde d'hydrogène et l'ozone pour la décontamination des sols contaminés par les hydrocarbures pétroliers totaux (HPT) a été investigué. L'effet de la concentration en peroxone exprimée par le rapport (H_2O_2/O_3), sur le

rendement d'élimination des HPT a été étudié. En parallèle l'évolution du pH du milieu réactionnelle au cours de l'oxydation par peroxone a été examinée.

Enfin, une conclusion générale résume l'ensemble des résultats obtenus dans cette étude et des perspectives utiles pour la continuation de ce travail sont proposées.

Pollution des Sols par les Hydrocarbures

I.1. Introduction

La présence des hydrocarbures pétroliers dans l'environnement proviennent principalement des activités industrielles et humaines telles que l'extraction du pétrole brut, le transport dans les pipes, le raffinage, et l'utilisation de produits pétroliers. Ils peuvent se retrouver dans l'air, l'eau, et le sol, engendrant divers risques pour la santé humaine et l'écosystème. En effet, ils sont fortement retenus dans les sols et les sédiments après des processus de séquestration à long terme, en particulier dans les sols anciennement contaminés par les produits d'origine pétrolière. C'est pour cette raison que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), sont classés parmi les polluants organiques persistants (POP). Où, leur séquestration et leur forte adsorption sur la matière organique du sol rendent leur immobilisation très difficile [22].

I.2. Hydrocarbures pétroliers totaux

I.2.1. Définitions des HPT

Les hydrocarbures pétroliers totaux (HPT) désignent une grande famille de centaines de composés de dérivés du pétrole brut. Ce dernier est utilisé pour produire de dérivés pétroliers qui à leur tour polluent l'environnement.

Étant donné que le pétrole brut et les autres produits pétroliers contiennent un grand nombre d e produits chimiques différents, il est peu pratique de les mesurer individuellementCependant, il est utile de mesurer la quantité totale de HPT à un endroit donné.

Le HPT est un mélange de produits chimiques, principalement composés d'hydrogène et de ca rbone, appelés hydrocarbures **(**Tableau I.1).

Les scientifiques divisent les hydrocarbures pétroliers totaux en groupes d'hydrocarbures pétr oliers qui se comportent de la même manière dans le sol ou dans l'eau. Ces groupes sont appelés fractions d'hydrocarbures pétroliers.

I.2.2. Familles ou fractions des HPT

Chaque partie de HPT contient des produits chimiques individuels. Certains produits chimiques pouvant être présents dans le HPT comprennent l'hexane, le carburéacteur, l'huile minérale, le benzène, le toluène, le xylène, le naphtalène et le fluorène, ainsi que d'autres

produits pétroliers et composants de l'essence [23]. Toutefois, les échantillons de HPT peuvent contenir uniquement un sous-ensemble ou un mélange de ces produits chimiques (Tableau I.1).

Tableau I.1: Composition élémentaire des hydrocarbures pétroliers [23]

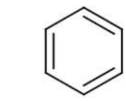
Éléments	Pourcentage
Carbone	83 à 87 %
Hydrogène	10 à 14 %
Azote	0,1 à 2 %
Oxygène	0,05 à 6,0 %
Soufre	0,05 à 6,0 %
Métaux	< 0,1 %

Parmi les HPT, les HAP sont une classe de grande importance à cause de ses effets tératogènes [23].

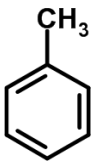
I.2.3. Hydrocarbures aromatiques polycycliques

Les HAP constituent une famille de composés organiques résultant de la fusion d'au moins deux cycles aromatiques (Figure I.1). Au sens strict, ils ne contiennent que des atomes de carbone et d'hydrogène. Cependant, certains hétérocycles contenant du soufre, de l'azote ou de l'oxygène leur sont parfois associés.

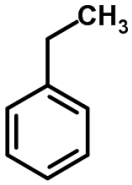
BTEX



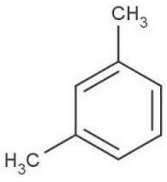
Benzène (B)



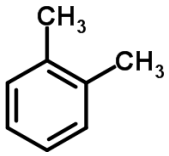
Toluène (T)



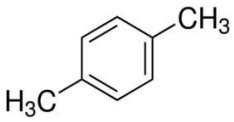
Ethylbenzène (E)



meta-Xylène (*m*-X)

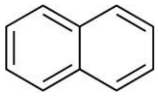


ortho-Xylène (*o*-X)

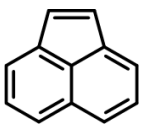


para-Xylène (*p*-X)

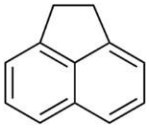
HAP selon la liste de l'US-EPA



Naphtalène (NPH)



Acénaphtylène (ACY)



Acénaphtène (ACP)

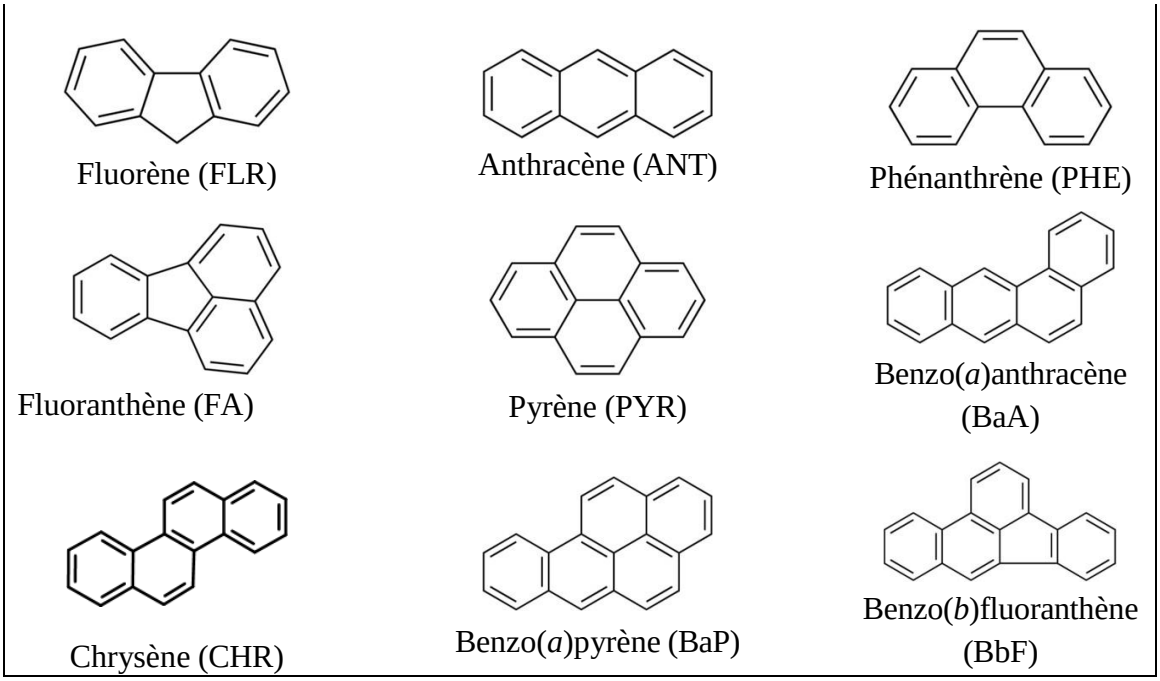


Figure I.1: Formules semi-développées des 16 HAP prioritaires selon l'US EPA

Les HAP sont des molécules neutres, hydrophobes et apolaires. Leur masse molaire varie de 128 à plus de 300 g mol^{-1}. A la pression atmosphérique, leur point de fusion est supérieur à100 °C et ils présentent un point d'ébullition élevé (> 300 °C). Ces molécules sont assez stables chimiquement et leur biodégradation est généralement lente. C'est pourquoi, ils appartiennent à la classe des Polluants Organiques Persistants POP [24].

Environ 130 HAP ont été identifiés à ce jour, cependant une liste restreinte est généralement considérée pour les études environnementales [25]. Par exemple, le Parlement Européen en a classé huit comme substances prioritaires. Cinq d'entre eux sont regroupés sous le terme générique de HAP : le benzo(a)pyrène, le benzo(b)fluoranthène, le benzo(ghi)pérylène, le benzo(k)fluoranthène et l'indéno(1,2,3-cd)pyrène, tandis que l'anthracène, le naphtalène et le fluoranthène sont considérés séparément.

I.2.4. Propriétés physico-chimiques des HAP

Les propriétés physico-chimiques des HAP varient beaucoup en fonction de leur masse molaire et donc du nombre de cycles benzéniques (Tableau I.2). Leur solubilité et volatilité décroissent quand leur masse molaire augmente contrairement à leur affinité pour la matière organique ou les phases lipophiles. Ces derniers peuvent être regroupés en trois catégories : les HAP« légers » (2 à 3 cycles, #1 à 6, peu volatils et solubles (1 à 32 mg L^{-1}) ;

les HAP « moyens » (4 cycles, #7 à 10), très peu volatils et solubles (0,06 à 0,27 mg L^{-1}), davantage liés à la matière organique ; enfin les HAP « lourds » (5 à 6 cycles, #11 à 16), quasiment insolubles, qui sont les plus fortement adsorbés dans les sols.

Tableau I.2: Données physico-chimiques sur les BTEX et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (16 HAP de la liste de polluants prioritaire établie par l'US-EPA)

BTEX et HAP	Masse moléculaire (g/mol)	Nombre de cycles	Solubilité dans l'eau[ab] à 25 °C (mg/L)	log Kow[a]	Log Koc[a]	Pression vapeur[a] (Pa)
Benzène	78	1	1,6 103 c	2,13a	1,81a	1,3 104 (25 °C)c
Toluène	92	1	5,2 102 c	3,34a	3,04a	3,8 103 (25 °C)c
Ethylbenzène	106	1	1,7 102 c	2,79a	2,48a	1,3 103 (25 °C)c
meta-Xylène	106	1	1,6 102 c	3,20d	2,22e	1,1 103 (25 °C)c
para-Xylène	106	1	1,6 102 c	3,15d	2,31e	1,2 103 (25 °C)c
ortho-Xylène	106	1	1,8 102 c	3,12d	2,11e	8,8 102 (25 °C)c
Naphtalène	128	2	3,2 101	3,29a	2,97a	1,1 101 (25 °C)
Acénaphthylène	152	3	3,9	3,72a	3,39a	3,9 100 (20 °C)
Acénaphthène	154	3	3,4	3,98a	3,66a	2,1 10-1 (25 °C)
Fluorène	166	3	1,7	4,18a	3,86a	8,6 10-2 (25 °C)f
Anthracène	178	3	4,5 10-2	4,45a	4,15a	2,3 10-3 (25 °C)
Phénanthrène	178	3	1,0	4,45a	4,15a	1,3 10-1 (25 °C)
Fluoranthène	202	4	2,1 10-1	4,90a	4,58a	6,7 10-4 (25 °C)
Pyrène	202	4	1,3 10-1	4,90a	4,58a	3,3 10-4 (25 °C)
Benz(a)anthracene	228	4	5,7 10-3	5,61a	5,30a	2,9 10-6 (20 °C)
Chrysène	228	4	1,8 10-3	5,61a	5,30a	8,4 10-7 (25 °C)
Benzo(b)fluoranthène	252	5	1,4 10-2	6,06a	5,74a	6,7 10-5 (20 °C)
Benzo(k)fluoranthène	252	5	4,3 10-3	6,06a	5,74a	6,7 10-5 (20 °C)
Benzo(a)pyrene	252	5	3,8 10-3	6,06a	6,74a	7,5 10-7 (25 °C)
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	276	6	5,3 10-4	6,50a	6,20a	1,3 10-8 (20 °C)
Benzo(ghi)perylène	276	6	2,6 10-4	6,50a	6,20a	1,4 10-8 (25 °C)
Dibenz(ah)anthracene	278	5	5,0 10-4	6,84a	6,52a	1,3 10-8 (20 °C)

Kow : coefficient de partage octanol/eau, Koc : coefficient de partage carbone organique/eau, a : [26], b : [27], c : [28], d : [29], e : [30], f : [31].

I.2.2. Toxicité des hydrocarbures pétroliers

La toxicité aigüe n'est pas le problème majeur posé par les HAP car les concentrations à atteindre sont très élevées et rarement rencontrées dans l'environnement (Tableau I.3). Par contre, leur toxicité chronique, suite à l'exposition à de faibles doses sur une longue période, est beaucoup plus problématique [32]. Leur toxicité, au sein d'un organisme vivant, provient de leur transformation en époxydes ou en dérivés hydroxylés, sous l'action d'enzymes. Les métabolites formés peuvent alors se lier à des molécules biologiques fondamentales telles que les protéines, l'ARN, l'ADN et provoquer des dysfonctionnements cellulaires [33].

L'Homme est principalement exposé aux HAP par voie orale, plus précisément par la voie

digestive via son alimentation (eaux, céréales, fruits et légumes contaminés par des dépôts atmosphériques) ou bien par la voie pulmonaire (pollution atmosphérique) [34].

Plusieurs textes réglementaires visent à réduire la teneur en HAP dans l'environnement. Par exemple, en ce qui concerne les eaux destinées à la consommation en France, les concentrations totale inférieure à 0.1 $g.L^{-1}$ en benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(ghi)pérylène et indéno (1,2,3) pyrène sont imposées. Pour le benzo(a)pyrène, la valeur limite est de 0.01 $g.L^{-1}$ [35]

Tableau I.3 : Propriétés et toxicités de quelques HAP prioritaire selon L'EPA [36]

HAP majoritaires	Formules chimique	Masse molaire (g/mol)	Solubilité dans l'eau (mg/L)	Toxicité	Cancérogène ou mutagène	Commentaires	Sources
Naphtalène	$C_{10}H_8$	128,16	30	Modérée	Non confirmée	Cancérogène chez les animaux	EPA-TSCA
Acénaphtylène	$C_{12}H_{10}$	154,21	1,93	Modérée	Constaté		EPA-TSCA
Acénaphtylène	$C_{12}H_{18}$	154,20	3,93	Modérée	Constaté		EPA-TSCA
Fluorène	$C_{13}H_{10}$	166,20	1,98	Faible	Constaté	Mutagène pour l'Homme	EPA-TSCA,IARC
Phénanthrène	$C_{14}H_{10}$	178,20	1,2	Modérée	Constaté	Photosensibilisateur de peau	EPA-TSCA,IARC
Anthracène	$C_{14}H_{10}$	178,20	0,076	Modérée	Constaté	Cancérogène chez les animaux	EPA-TSCA,IARC
Fluoranthène	$C_{16}H_{10}$	202,26	0,26	Modérée	Constaté	Cancérigène/	EPA- TSCA, IARC
Pyrène	$C_{16}H_{10}$	202,30	0,077	Modérée	Constaté	Dommages sur ADN, Mutagène pour l'Homme	EPA- TSCA, IARC
Benz a anthracène	$C_{18}H_{12}$	228,90	0,01	Elevé	Confirmée	Cancérigène, Mutagène	EPA-TSCA,IARC
Chryséne	$C_{18}H_{12}$	224,30	2,8 .10-3	Elevé	Confirmée	Cancérigène chez lesanimaux	EPA- TSCA, IARC
Benzo [b] Fluoranthène	$C_{20}H_{12}$	252,30	0,0012	Elevé	confirmé	Cancérigène chez les animaux	IARC
Benzo [k] Fluoranthène	$C_{20}H_{12}$	252,30	7,6. 10-4	Elevé	Confirmée	Cancérigène chez les animaux	IARC
Benzo[a] Pyrène	$C_{20}H_{12}$	252,30	2,3. 10-3	Elevé	Confirmée	Cancérigène	EPA-TSCA,IARC
Benzo [g h i] peryléne	$C_{22}H_{12}$	276.34	2,6. 10-4	Elevé	Constaté		IARC
Dibenzo [a h] anthracène	$C_{22}H_{14}$	278,35	5. 10-4	Elevé	Confirmée	Cancérigène chez lesanimaux, Mutagène pour l'Homme	EPA- TSCA, IARC

I.5.2.1. Toxicité des BTEX chez l'Homme

L'ensemble des BTEX induisent des effets toxiques chez l'Homme, comme l'indique le Tableau I.4. Néanmoins, très peu de données sont disponibles sur la toxicité de ces composés par ingestion, en raison des difficultés liés à la réalisation d'essais sur l'Homme. Parmi les BTEX, le benzène est reconnu comme étant le plus toxique

Tableau I.4: Effets toxiques des BTEX chez l'homme [37]

	Benzene	Toluene	Éthylbenzène	Xylenes
Toxicité aigüe	-Voie orale : troubles digestifs	Voie orale : Troubles digestifs, dépression du système nerveux central, pneumopathie	Voie orale : fausses routes, atteinte bronchique	Voie orale : Troubles digestifs, dépression système nerveux central, pneumopathie
	-Voie cutanée : irritations cutanées	-Voie cutanée : irritation	-Voie cutanée : rougeur	-Voie cutanée : irritation cutanée
	-Voie respiratoire : effets neurologiques centraux	-Voie respiratoire : irritation de voies aérienne, affection réversible du système nerveux central	-Voie respiratoire : irritation des voies aérienne, dépression du système nerveux ventral	-Voie respiratoire : effets neurologiques réversibles, irritation des voies aériennes
Toxicité chronique	Troubles neuropsychiques, atteinte du système Hématopoïétique	Modifications hématologiques, Troubles neuropsychiques, Toxicité neurosensorielle	Troubles neuropsychiques, Perturbations hématologiques et Hépatiques	Troubles Neuropsychiques

L'inhalation de benzène induit une augmentation du risque de développer des leucémies myéloïdes aigües et des modifications hématologiques à partir de faibles doses [38,39]. Une diminution des globules blancs, des lymphocytes et des granulocytes est observée chez des travailleurs, de la région de Tianjin en Chine, ayant inhalé moins d'1 ppm de benzène au cours de l'année [39].

I.5.2.2. Toxicité des BTEX chez les animaux

Les animaux, et plus particulièrement les rongeurs, sont utilisés pour déterminer la dose qui absorbée par voie orale provoque la mort de 50% de la population animale (DL 50). Ces valeurs sont présentées dans le Tableau I.5.

Tableau I.5. : Données de toxicité aigüe pour l'absorption des hydrocarbures aromatiques monocycliques par voie orale [40]

Composés	Toxicité aigüe par voie orale DL 50 [a]
Benzène	50-500 mg/kg (Homme) 3306 mg/kg (rat)[a] 4700 mg/kg (souris)[a]
Toluène	2600-7500 mg/kg (rat)a
Ethylbenzène	3500-5460 mg/kg (rat)a
Xylènes	3523-8600 mg (mélange de xylènes)/kg (rat)a

I.3. Hydrocarbures pétroliers dans l'environnement

Chaque année, entre 1.7 et 8.8 millions de tonnes métriques d'hydrocarbures pétroliers (HP) sont déversées dans l'environnement, près de 90 % de cette pollution étant attribuable aux activités humaines [41]. Les HAP sont des substances ubiquitaires, présentes dans tous les compartiments de l'environnement. Ils proviennent de sources naturelles ou anthropogéniques [35], ce qui multiplie la variabilité de leurs compositions chimiques, leurs formes (soluble, adsorbé, séquestré, *etc*.) et par conséquent leur comportement (mobilité et stabilité) dans les différents compartiments environnementaux.

I.3.1. HAP d'origine naturelle

Les rejets de HAP dans l'environnement sont principalement atmosphériques suite à des combustions et incendies. Les HAP sont alors généralement associés à des particules [33]. Les éruptions volcaniques et les feux de forêt ou de prairie constituent également une source naturelle importante de HAP [42]. La teneur en HAP d'origine naturelle dépasse rarement 10 µg. kg^{-1} dans les sols alors qu'elle peut atteindre plusieurs g.kg^{-1} dans les sols pollués [43].

I.3.2. HAP d'origine anthropogénique

Les HAP ont été synthétisés naturellement sur des périodes géologiques lors de la formation des énergies fossiles. Ainsi, le pétrole, mélange complexe d'hydrocarbures essentiellement saturés (alcanes et cycloalcanes), contient une quantité variable de HAP.

L'utilisation des énergies fossiles et de leurs produits dérivés (goudron, coke, créosote, carbolineum, *etc*.) est l'une des principales sources de rejet de HAP dans l'environnement [33]. En effet, ces produits contiennent naturellement une quantité non négligeable de HAP, de plus, leur combustion incomplète produit de nouvelles molécules de

HAP [44].

Les HAP sont surtout issus des activités industrielles de combustion ou pyrolyse du charbon, des chauffages domestiques et des moyens de transport fonctionnant par combustion de carburants fossiles. Ainsi, le trafic routier est responsable d'une pollution en HAP le long des axes routiers, dans des sols pouvant servir à l'agriculture [45]. Par ailleurs, les sols des sites d'anciennes cokeries ou usines à gaz sont généralement pollués par des HAP. Les sols sont alors pollués par dépôts atmosphériques (suies) ou par la formation des goudrons de houille (sous-produit de la pyrolyse) qui peuvent contenir 2 à 35% de HAP [46-49].

En revanche, les rejets de HAP liés à leur utilisation dans certains produits sont très négligeables, comme les teintures, les surfactants, les solvants et comme intermédiaires de synthèse des polymères. Les propriétés biocides des HAP, contenus dans le goudron et la créosote, sont utilisées afin de préserver des matériaux comme le bois [33].

I.4. Sols pollués

Le sol est défini comme étant le système dynamique situé à l'interface de la lithosphère, de la biosphère et de l'atmosphère et il constitue la couche supérieure de la croûte terrestre. Il résulte de l'altération de la roche mère sous-jacente sous l'action principalement de facteurs climatiques et biologiques. Il est composé de particules minérales, de matière organique, d'eau, d'air et d'organismes vivants [50-52].

Le sol est un milieu hétérogène formé par des particules de minéraux et de la matière organique en agrégats. La phase fluide du sol, susceptible de se déplacer, est constituée d'une fraction liquide et éventuellement d'une fraction gazeuse en zone non saturée. Ce milieu poreux est un biotope qui contient des organismes animaux ou végétaux. Il est structuré verticalement en couches appelées horizons. Leur succession constitue le profil du sol qui permet de le distinguer schématiquement des autres types de sols [50]. Les propriétés du sol présentent également une variabilité temporelle. En effet, c'est un système ouvert soumis à l'action de nombreux processus physiques, chimiques et biologiques, réversibles ou non, qui déterminent son évolution.

La surveillance de la qualité des sols est primordial car il possède de nombreuses fonctions environnementales majeures et constitue un compartiment essentiel des écosystèmes. En particulier, il influe sur la qualité des eaux et de l'air (rôle de filtre), il agit comme puits et sources dans les cycles biogéochimiques et c'est un milieu biologique essentiel. De plus, le sol est le support indispensable de la vie humaine, en particulier pour son alimentation, son habitat et ses activités.

I.5. Caractérisation d'un sol pollué

Pour caractériser la pollution d'un sol liée à des activités industrielles, on distingue différentes notions ; les sites sont dits

- suspects si des contaminants sont potentiellement présents,
- contaminés s'ils contiennent au moins un composé dangereux,
- pollués s'ils présentent un risque pérenne, réel ou potentiel pour la santé humaine ou l'environnement du fait d'une pollution de l'un ou l'autre des milieux, résultant de l'activité actuelle ou ancienne [51].

Deux types majeurs de pollution des sols peuvent être distingués :

- les pollutions localisées, caractérisées par la présence ponctuelle de fortes concentrations de composés dangereux
- et les pollutions diffuses, suite à la dispersion des polluants au sein de grands volumes de sol.

I.5.1. Devenir des hydrocarbures pétroliers dans le sol

Le devenir des hydrocarbures dans le sol dépend des interactions avec la matrice solide du sol (adsorption/désorption, diffusion, séquestration et transport particulaire). Ces processus font passer ces molécules d'un état « disponible » à un état « non disponible » et inversement. Par exemple, l'évolution de la teneur en HAP dans les sols au cours du temps dépend du partage de ces substances entre les compartiments du sol (solide, eau, gaz), et du transport inter-particulaire [53].

Le caractère lipophile des hydrocarbures pétroliers leur permet de s'adsorber sur la fraction organique des particules du sol [54]. Leur adsorption sur les matières organiques implique une faible mobilité dans le sol et une accumulation pendant de longues périodes de temps. Les composés de faibles masses moléculaires, tels que les BTEX, sont moins susceptibles d'être retrouvés dans le sol à long terme car ils possèdent des pressions de vapeur saturantes et des solubilités élevées. Ils vont donc facilement se volatiliser de la surface du sol ou être entraînés dans l'eau par ruissellement ou lixiviation.

Lorsque les hydrocarbures s'infiltrent dans le sol, ils subissent différents processus physiques, chimiques et biologiques qui détermineront leur devenir dans l'environnement,qui dépend en gra nde partie des propriétés inhérentesau sol, des conditions environnementales, des propriétés chim iques et physiques du carbone des composés hydrogènes. Les phénomènes biologiques que nous observons interviennent principalement dans la dégradation des hydrocarbures lourds, tandis que

les phénomènes abiotiques agissent davantage sur les hydrocarbures légers. La volatilisation, la lixiviation, les dégradations biotiques et abiotiques ainsi que l'absorption par les plantes sont les principales voies d'élimination des hydrocarbures aromatiques présents dans les sols, comme le montre la Figure I.2.

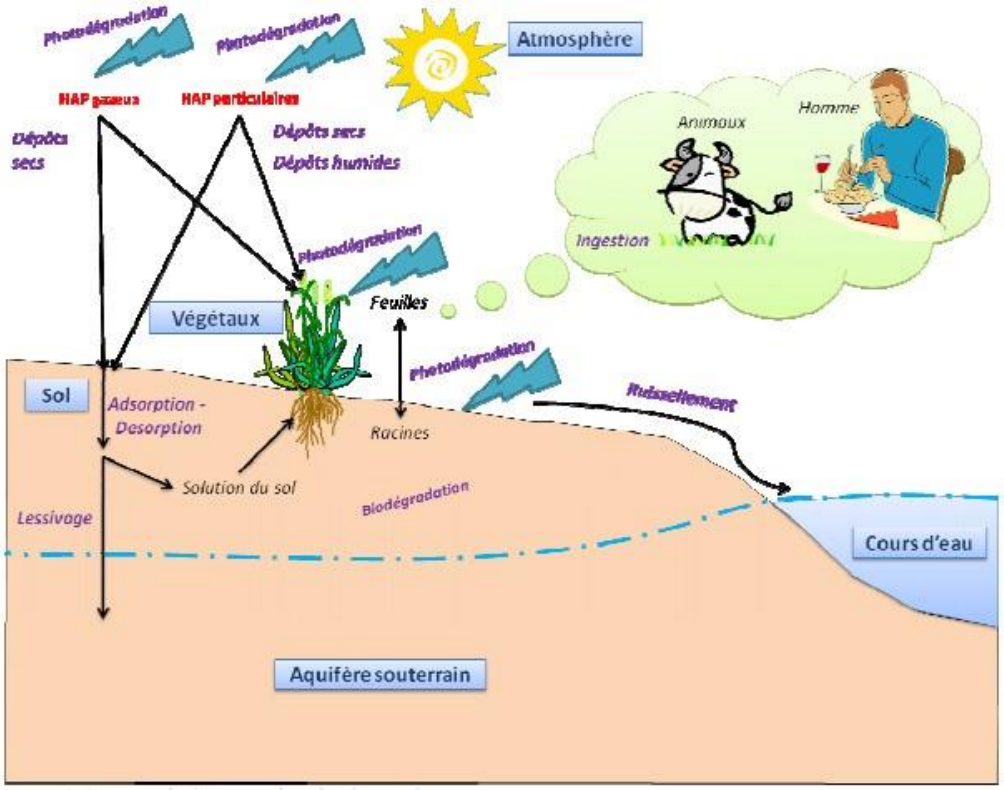


Figure I.2: Devenir des HAP dans les écosystèmes [55]

Les sols tempérés et tropicaux sont fortement soumis à ces processus d'élimination en raison des conditions météorologiques telles que l'exposition importante au soleil, des températures élevées et des précipitations fréquentes et substantielles [56,57]. La diminution de la température inhibe, quant à elle, la croissance et le développement des micro-organismes du sol réduisant ainsi les réactions biochimiques et donc la dégradation des hydrocarbures aromatiques [58]. Cette biodégradation est le fait de bactéries ou de champignons, par le biais d'oxydase libérées dans des conditions aérobies, et concerne plus particulièrement les hydrocarbures aromatiques ayant une masse moléculaire inférieure ou égale à 202 g/mol [59]. Le champignon *Cladophialophora* et les bactéries *Pseudomonas putida* ou *Mycobacterium* sp.6PY1, sont notamment connus pour dégrader les hydrocarbures aromatiques [60-62]. Au cours de la dégradation bactérienne, les hydrocarbures aromatiques sont d'abord oxydés en diols, puis en

composés aromatiques dihydroxylés (catéchols) comme shématisé dans la Figure I.3.

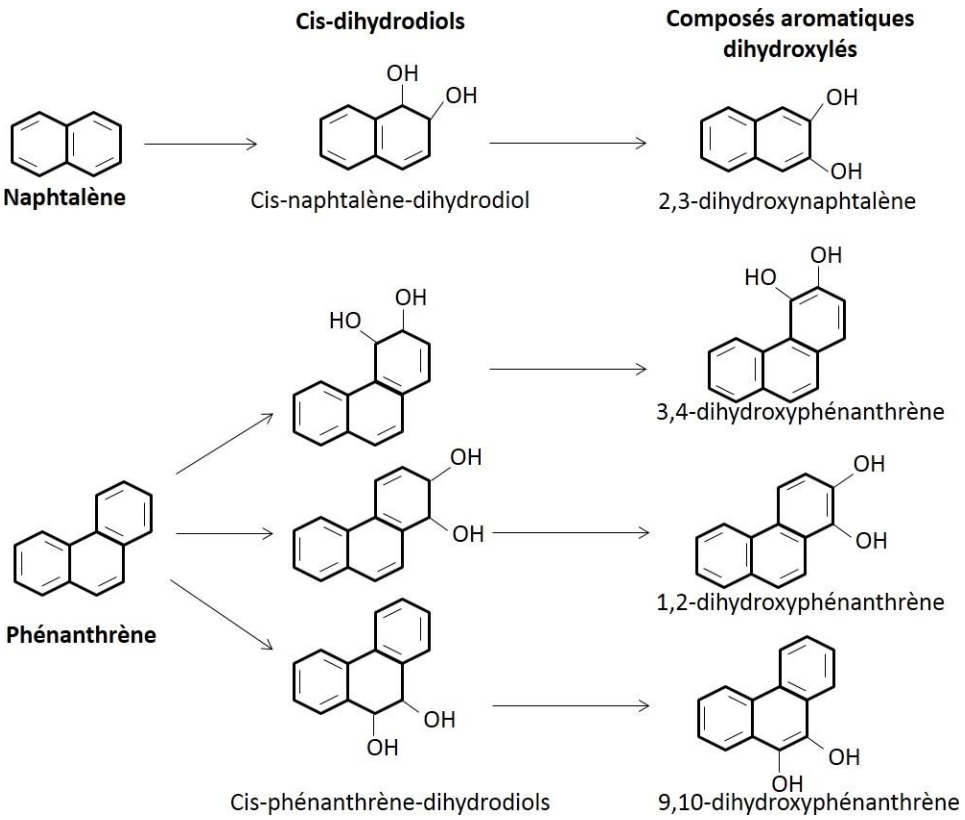


Figure I.3: Cis-dihydrodiols et composés aromatiques dihydroxylés formés après oxydation du naphtalène et du phénanthrène [61,63,64]

I.6. Métabolisme des hydrocarbures pétroliers

I.6.1. Métabolisme des HAP

Les HAP pénétrant dans l'organisme humain interagissent avec les mécanismes cellulaires par fixation directe sur les sites lipophiles ou par l'intermédiaire de leurs métabolites. Lors de la métabolisation, les transformations biochimiques mises en œuvre pour tenter d'éliminer les HAP de l'organisme entraînent une augmentation de la polarité des composés par l'ajout de groupements polaires, comme représenté dans la Figure I.4 [65,66]. Les métabolites, plus hydrophiles que les HAP, se fixent sur des structures cellulaires telles que les protéines ou l'ADN et peuvent induire des tumeurs par la formation d'adduits [66]. Les adduits à l'ADN entraînent des mutations au niveau des gènes. L'évolution de la cellule vers le stade cancéreux dépend de la capacité individuelle à réparer les lésions à l'ADN. Si l'organisme n'est pas capable d'effectuer la réparation enzymatique des adduits ou d'induire la mort cellulaire [67,68].

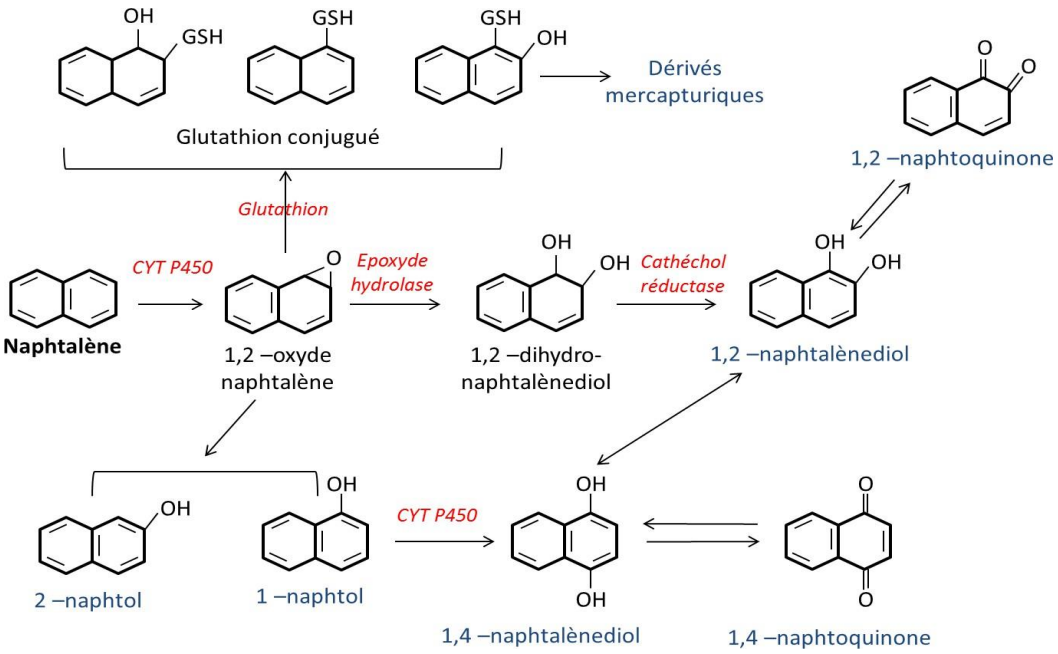


Figure I.4: Métabolisme du naphtalène CYP P450 : cytochrome P450, en bleu les métabolites urinaires [64]

I.6.2. Métabolisme des BTEX

Parmi les BTEX, seul le benzène est reconnu comme cancérogène pour l'Homme par l'agence internationale de recherche sur le cancer (IARC). En ce qui concerne le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes, il n'existe pas de preuves suffisantes pour établir leur cancérogénicité chez l'Homme. En effet, l'exposition à ces composés s'effectue simultanément à d'autres substances dangereuses [69]. Le toluène, l'éthylbenzène et le xylène sont facilement éliminés de l'organisme, soit directement dans l'air expiré, soit par les urines après avoir été métabolisés. Après absorption par voie orale, respiratoire et cutanée, le benzène est rapidement distribué dans l'organisme. Il est surtout retrouvé dans les tissus riches en lipides comme les tissus adipeux, le cerveau, les reins, le sang et le foie. Après absorption, le benzène est principalement métabolisé au niveau du foie et de la moelle osseuse. Les transformations biochimiques, présentées dans la Figure I.5, sont celles reliées aux effets toxiques du benzène [64].

.

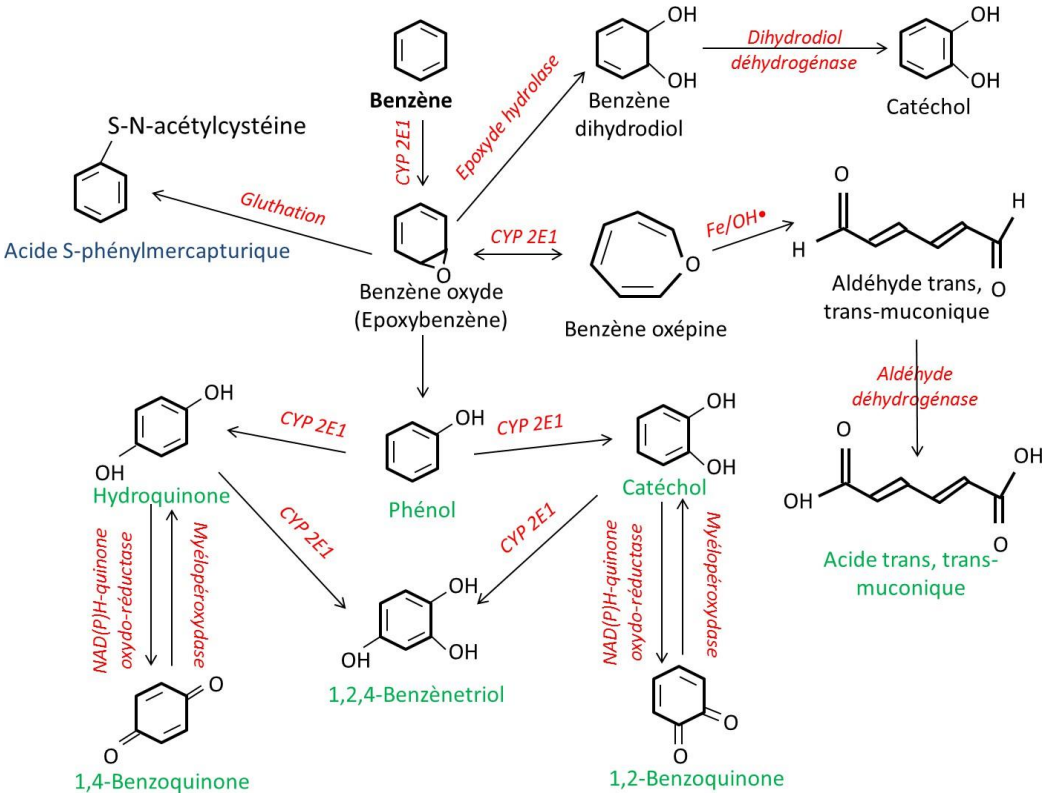


Figure I.5: Métabolisme du benzène [64]

I.7. Réglementations Algérienne pour la qualité des sols

Le contrôle de la qualité de l'environnement en Algérie est assuré par le Ministère de l'Environnement et des Énergies Renouvelables, en collaboration avec des agences telles que l'Agence Nationale des Déchets et l'Agence Nationale de la Gestion Intégrée des Ressources en Eau. Pour une évaluation spécifique et détaillée des niveaux de pollution des sols, il serait nécessaire de se référer aux textes réglementaires et aux publications des agences environnementales algériennes. Actuellement, en Algérie, on applique les normes canadiennes pour évaluer la qualité des sols pollués (voir Annexes).

I.8. Conclusion

Cette étude bibliographique a permis de mettre en évidence les propriétés et la toxicité de quelques hydrocarbures, à savoir ; les HAP et les BTEX. Leur présence dans le sol peut avoir une grande influence sur la texture de ce dernier, et en particulier, leur mobilité, accumulation et biodisponibilité dans les sols contaminés.

Oxydation chimique des sols pollués

II. Introduction

Le choix d'une méthode de décontamination spécifique dépendra a priori de certains paramètres, tels que le type de contaminant et la variabilité du contaminant, son comportement dans le sol (volatilité, adsorption, polarité…), la diversité des conditions locales (nature du sol, nappe phréatique, accessibilité, biodisponibilité, surfaces disponibles à proximité du site, zones urbaines ou non), voire s'il s'agit d'une pollution récente ou ancienne dans d'autres domaines, quelle que soit son ampleur. Par ailleurs, les exigences économiques et réglementations environnementales sont a priori diagnostiquées [70].

La décontamination d'un sol, fait partie d'une chaine de plusieurs étapes :

- définir les objectifs de dépollution en fonction de l'usage ultérieur du site,
- étudier la faisabilité du procédé de traitement proposé,
- la mise en œuvre in-situ ou ex-situ du procédé de traitement,
- l'évaluation économique et environnementale de l'impact du polluant résiduel [71].

II.1. Méthodes de traitement des sols pollués et critères de choix

Généralement, les méthodes de traitement sont soit physiques, thermiques, chimiques ou biologiques. Et selon les différents aspects et paramètres, ils existent trois catégories de technique de mise en place (ou application) de ces méthodes (Tableau II.1).

- La méthode de confinement et stabilisation : consiste en l'utilisation de structures étanches pour isoler la zone contaminée (cément, polymère, ou argiles) ;
- Les méthodes ex-situ :
- Les méthodes in-situ : sans excavation du sol pollué [70].

On sait que si la concentration et la mobilité des hydrocarbures sont trop élevées, ils présenteront certainement des risques pour la santé humaine et les différents écosystèmes. en effet, pour éviter la propagation des polluants des zones contaminées vers les sols profonds, des mesures doivent être envisagées. De plus, pour assurer la durabilité du procédé de traitement choisi, la terre traitée peut être restituée ou enlevée et placée dans des fosses bien contrôlée [71,72].

Tableau II.1: Méthodes de traitement des sols pollués [73]

Technique	In-Situ	Sur Site ou Hors Site
Méthodes physiques par évacuation de la pollution	Ventilation forcé (SVE/Venting) Extraction multiphasique Pompage et traitement Barbotage in-situ (Sparging) Pompage/écrémage	Excavation des sols Trigranulométrique Lavage à l'eau
Méthodes physiques par piégeage de la pollution	Confinement par couverture Confinement vertical Confinement hydraulique Solidification/stabilisation	Encapsulation on site - Élimination en centres de stockage desdéchets ISDD,ISDND,ISDI Solidification/stabilisation
Méthodes chimiques	Lavage in-situ Oxydation chimique in-situ Réduction chimique in-situ	Mise en solution Extraction chimiques Oxydation et réduction chimiques
Méthodes thermiques	Vitrification Désorption thermique in-situ	Incinération Désorption thermique Vitrification Pyrolyse
Méthodes biologiques	Biodégradation dynamisée BioVenting Biosparging Atténuation naturelle contrôlée Phytorèmédiation	Bioréacteur Biotertre Compostage Landfarming
Autres	Barrières perméables réactives Electroremédiation	
Traitement des rejets aqueux		Récupération des produits purs Prétraitement des eaux souterrainesStripping à l'air Photo-oxydation sous UV Adsorption Bioréacteur (procédés intensifs) Séparation par membrane Oxydoréduction Échange d'ions Précipitation, Coagulation-floculation.décantation Filtration.
Traitement des rejets gazeux		Adsorption Absorption (ou lavage) Condensation Procédés d'oxydation thermique Photo-oxydation Réduction thermiqueBioréacteurs Méthodes de dépoussiérage

Le choix des méthodes de remédiation des sols pollués par les polluants organiques est guidé par la matrice de possibilités de dépollution conçu par UK Environment Agency (Tableau II.2), où l'on prend en compte différents critères pour évaluer l'efficacité et l'applicabilité de chaque technique.

Tableau II.2: Matrice de possibilités de dépollution pour les polluants organique [73]

Technique de Réhabilitation Potentielle	**Milieu concerné**	**COv**	**Hydrocarbure Halogénés**	**Hydrocarbure non Halogénés**	**HAP**	**PCB**	**Dioxines et Furannes**	**Pesticides et herbicides**
Confinement								
Confinement – couverture	ZNS	+	+	+	+	+	+	+
Confinement hydraulique	ZS	+	+	+	+	+	+	+
Confinement verticale	ZNS, ZS	+	+	+	+	+	+	+
Excavation et enfouissement	ZNS	+	+	+	+	+	+	+
Procèdes biologiques								
Atténuation naturelle	ZS	+	+	+	+	-	-	+
Biotertre	ZNS	+	-	+	+	-	-	+
BioVenting	ZNS	+	+	+	+	-	-	-
Biosparging- bioSlurping	ZNS, ZS	+	+	+	+	-	-	+
Landfarming	ZNS	+	-	+	+	-	-	+
Traitement sous forme de boue	ZNS	+	+	+	+	-	**?**	+
Andain	ZNS	+	-	+	+	-	-	+
Procèdes chimiques								
Oxydation chimique	ZNS, ZS	+	+	+	+	-	-	+
Déhalogénation chimique	ZNS	+	+	-	-	+	+	-
Lavage chimique	ZNS	+	+	+	+	-	-	-
Extraction par solvants	ZNS	+	+	+	+	+	+	+
Amendements en surface	ZNS	-	-	-	-	-	-	-
Procèdes physiques								
Air Sparging	**ZS**	+	+	+	-	-	-	-
Extraction multiphasique	ZNS, ZS	+	+	+	-	-	-	-
Pompage et traitement	ZS	+	+	+	-	-	-	-
Extraction sous vide SVE/Venting	ZNS	+	+	+	-	-	-	-
Barrière perméable réactive	ZS	+	+	+	+	+	+	+
Lavage	ZNS	-	+	+	+	+	-	+
Procédés de solidification et de stabilisation								
Liants Hydraulique (Ciment…)	ZNS	-	-	**?**	+	+	+	**?**
Vitrification	ZNS	+	+	+	+	+	+	+
Procédé Thermique								
Incinération	ZNS	+	+	+	+	+	+	+
Désorption	ZNS	+	+	+	+	+	-	+

+ : envisageable ; - : non envisageable

Le Tableau II.3 regroupe les caractéristiques de quelques procédés de dépollution appliqués sur des sols contaminés par les hydrocarbures.

Tableau II.3: Exemple de procédés de dépollution des sols pollués par les hydrocarbures [74]

Technique	Principe du traitement	Estimation du cout (€.tonne^{-1})	Avantage et Inconvénient	Durée de traitement	Rendement
Pompage et écrémage	Pompage des produits flottants sur la nappe	20 à80	Elimination rapide de la pollution	Durée moyenne	50 %
Pompage et traitement	Entrainement des polluants avec l'eau	20 à160	Risque de dissémination de la pollution	3 à 18 mois	Varie avec la solution utilisée
Confinement	Excavation et mise en décharge	600 à1000	Isole la pollution, Dégradation du sol	--	
Stabilisation	Injection de produits liants pour stabiliser la pollution	20 à 200	Technique désuète Dégradation du sol	--	
Incinération	Incinération en four tournant à haute température	270 à 1100	Efficace, couteuse toxicité des fumées	--	Jusqu'à 99 %
Vitrification	Fusion du sol	180 à 400	Pas de réapparition de tapis végétal	Rapide : 3 à 5 tonne.h^{-1}	
Traitement Chimique	Ajout d'oxydants	10 à 100	Procédé non spécifique		50 à 95% suivant le HAP
Bioslurry	Biodégradation	85 à 230	Facile à mettre en œuvre et à contrôler.	2à3 semaines	Jusqu'à 95%suivant le HAP
Biotertre et Landfarming	Biodégradation	45 à 80	Facile à mettre en œuvre et à contrôler	12 à 24 mois	Jusqu'à 80% suivant le HAP

II.2. Oxydation chimique des sols pollués

Elle vise à éliminer les polluants et à les transformer en une forme moins préjudiciable à l'environnement, en utilisant des réactions chimiques entre le polluant et le réactif ajouté. Elle peut être utilisée In-situ, ou Ex-situ. La méthode de l'oxydation chimique repose sur la dégradation de la matière organique en injectant des oxydants. Cela permet de transformer les polluants en composés moins toxiques [75].

L'oxydation chimique est une méthode relativement récente pour éliminer les substances organiques présentes dans les sols et les eaux souterraines, tels : les HAP, les BTEX, les pesticides et les explosifs [76-78].

II.2.1. Principe de l'oxydation chimique

L'oxydation chimique implique l'incorporation d'oxydants liquides, solides ou gazeux dans le sol ou la nappe, afin de détruire les polluants (Figure II.1). Ces polluants peuvent se manifester sous forme de panaches (phases dissoutes) ou de zones sources non miscibles (NAPL : Liquide Phase Non Aqueuse) plus ou moins denses. Les contaminants sont donc transformés en composés plus biodégradables**,** ou bien même en dioxyde de carbone et en eau en cas d'oxydation complète et totale [79]. Il est possible d'appliquer ce traitement à la partie non saturée du sol, mais il est généralement utilisé pour traiter la nappe et les sols en conditions saturées [11].

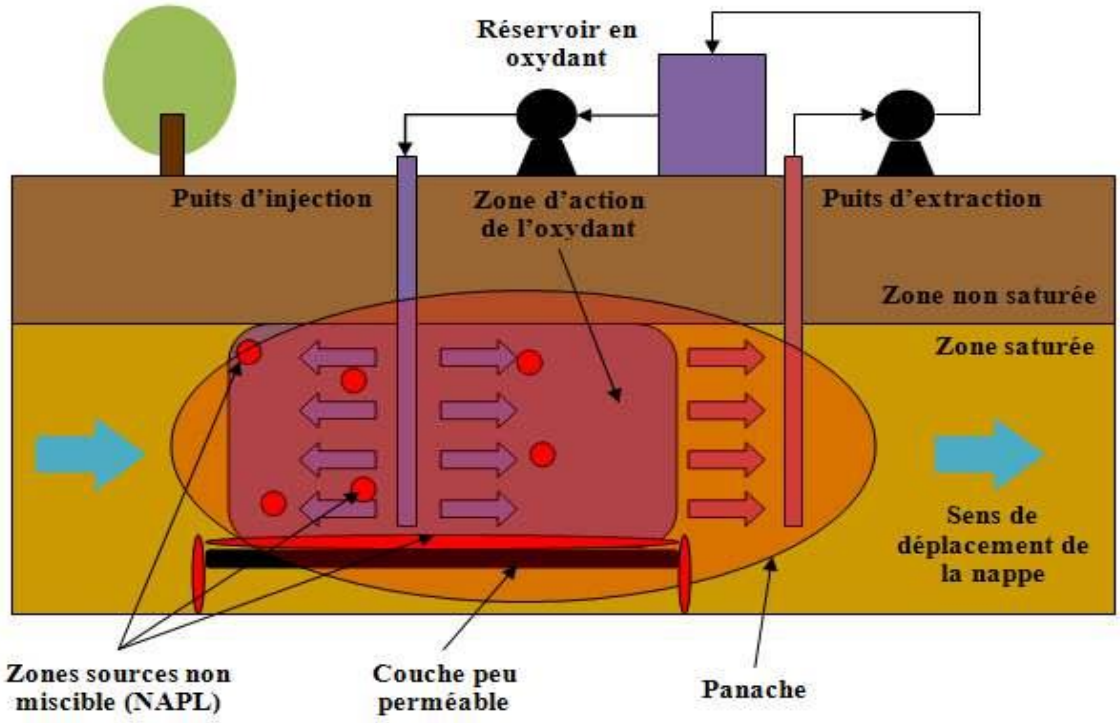


Figure II.1: Schéma de l'oxydation chimique in situ [73]

II.2.2. Mécanisme d'oxydation

L'oxydation se produit lorsque l'un des composés cède un ou plusieurs électrons à un autre composé. Le composé accepteur d'électrons est l'oxydant, tandis que le composé donneur d'électrons est le réducteur. Le processus d'oxydation du réducteur sous sa forme oxydée est toujours accompagné de la diminution du nombre d'oxydation [11].

II.3. Oxydants usuellement utilisés

La dégradation chimique peut être réalisée par deux méthodes : conventionnelle et avancée. Les méthodes conventionnelles utilisent du peroxyde d'hydrogène, de l'ozone et du permanganate. Dans le processus d'oxydation avancée (POA), deux composés chimiques ou plus sont utilisés pour générer des radicaux libres extrêmement réactifs. En effet, le peroxyde d'hydrogène combiné au fer II (réactif de Fenton), le persulfate de sodium et l'ozone, et le peroxone sont considérés comme des oxydants innovants. Le type de polluant et les caractéristiques du site à traiter influencent notablement le choix de l'oxydant [80,81].

II.3.1. Peroxyde d'Hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène se présente sous forme liquide, généralement à une teneur en masse de 35 ou 50%. En général, le H_2O_2 n'est pas très efficace pour décomposer tous les polluants organiques, car, il se décompose assez rapidement (en moins d'un jour) et peut également agir comme un réducteur (Eq.II.1). C'est la raison pour laquelle il est généralement associé à des catalyseurs métalliques pour générer des radicaux hydroxyles beaucoup plus puissants [11].

- **Décomposition *de H_2O_2 :***

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O \qquad \text{(II.1)}$$

II.3.2. Réactif de Fenton

Le réactif de Fenton est résultant de l'ajout d'un catalyseur au peroxyde d'hydrogène, le plus fréquemment l'ion ferreux Fe^{2+}. Son association avec le peroxyde d'hydrogène est connue sous le nom de réactif de Fenton [83,84]. À la différence des autres oxydants, sa vitesse d'oxydation est extrêmement rapide et le traitement dure généralement moins. Il est possible de combiner des solutions d'acides, de stabilisants (comme des phosphates ou des silicates de sodium, etc.) ou d'agents chélatants (comme l'EDTA, l'acide citrique, etc.) pour améliorer la persistance du H_2O_2 ou du catalyseur Fe^{2+} qui a tendance à se précipiter à un pH supérieur à 5 [85,86].

En général, on prépare la solution de Fe^{2+} en dissolvant du sulfate de fer II heptahydraté. Selon Huling et Pivetz, les concentrations utilisées sont généralement inférieures à 10% pour

des raisons de sécurité et d'efficacité [86]. La manipulation de cet oxydant est plus risquée et l'injection optimale des deux solutions est plus complexe. Selon de nombreux auteurs, le réactif de Fenton agit par un mécanisme radicalaire. H_2O_2 et Fe^{2+} réagissent et génèrent des radicaux hydroxyles $HO^{\bullet}$ et des ions Fe^{3+}. On peut régénérer le catalyseur Fe^{2+} en réagissant avec du H_2O_2 ou des radicaux superoxydes $O_2^{-\bullet}$ (Équations *2.3 et 4*).

Les équations II.2, II.3 et II.4, donnent les principales réactions correspondant à la formation des radicaux au procédé Fenton [86-87].

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\bullet} + HO \quad \text{(II.2)}$$

$$H_2O_2 + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + 2H^{+} + O_2^{-\bullet} \quad \text{(II.3)}$$

$$O_2^{-\bullet} + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + 2H^{+} + O_2 \quad \text{(II.4)}$$

L'efficacité du réactif de Fenton est due à la réactivité élevée des radicaux $HO^{\bullet}$ qui ont un électron non-apparié, ce qui explique leur puissante capacité oxydante et non spécifique. Toutefois, d'après l'estimation des états quasi-stationnaires, la concentration de $HO^{\bullet}$ lors de la réaction de Fenton demeure très faible (1 - 10 $mol.L^{-1}$). Le transport de $HO^{\bullet}$ est donc restreint à quelques mètres [88,89]. C'est la raison pour laquelle ce traitement requiert une injection optimale des réactifs pour garantir la présence de H_2O_2 et de Fe^{2+} dans toute la zone à traiter.

En fait, la réaction de Fenton dans un sol est bien plus complexe, car, le H_2O_2 peut également interagir directement avec de nombreuses substances chimiques présentes dans le sol sans générer les radicaux $HO^{\bullet}$ requis. Selon les recherches, il est également démontré que des réactions réductrices ont un rôle crucial dans la dégradation des composés chlorés et nitrés. Les radicaux perhydroxyles, tels que le radical superoxyde $O2^{-\bullet}$ et l'anion hydroperoxyde $HO^{2-,}$ ne semblent pas avoir un effet réducteur significatif. Cependant, étant donné que le pKa du couple $HO^{2\bullet}/O^{2-\bullet}$ est de 4.8, le radical $O^{2-\bullet}$ est la forme dominante dans les conditions naturelles [90].

II.3.3. Peroxone

La technologie d'oxydation par le peroxone est une méthode d'oxydation avancée qui repose sur l'oxydation simple par O_3 et le H_2O_2. Les produits de dégradation finaux de la matière organique sont le CO_2, le H_2O et d'autres minéraux, tandis que le processus d'oxydation simple ne produit aucune pollution secondaire. Parallèlement, il est possible d'augmenter considérablement le taux de dégradation des polluants organiques en utilisant ce procédé de traitement, et les conditions de réaction sont assez simples et ne nécessitent pas des catalyseurs. C'est donc une méthode prometteuse pour traiter les sols pollués par des hydrocarbures pétroliers totaux (HPT) [91,92]. La Formation des radicaux hydroxyles en présence du peroxone,

réagissent avec les composés organiques par des mécanismes tels que l'addition aux doubles liaisons et la réaction avec d'autres radicaux. Lors de l'ozonation des sols pollués, on constate la production de différents produits d'oxydation, qui nécessitent un temps d'oxydation plus long pour être oxydés davantage selon l'équation suivante [76] :

$$3H_2O_2 + 2O_3 \rightarrow 4O_2 + 2HO^{\bullet} + 2H_2O \qquad \text{(II.5)}$$

II.4. Traitement in-situ par oxydation chimique

Des travaux anciens ont démontrés qu'il est possible d'injecter simultanément des solutions de peroxyde d'hydrogène et de fer II dans deux puits distincts ou de manière séquentielle dans le même puits. Et qu'il n'est pas toujours nécessaire d'utiliser un catalyseur si le sol renferme suffisamment de substances capables d'activer le peroxyde d'hydrogène (par exemple, certains composés métalliques ou minérales). De plus, le réactif de Fenton peut être inefficace en cas de forte alcalinité du sol, car les ions carbonates provoquent la précipitation des ions Fe^{2+} et sont également des pièges inhibiteurs des radicaux. Une alternative envisageable consiste à injecter simultanément un acide fort a été testé, mais cette méthode est restreinte par la capacité de tamponner le pH du sol. Aussi, l'incorporation d'un agent chélatant (acide citrique, EDTA, etc.) a permet de préserver la solubilité du catalyseur ferrique [85,93].

Toutefois, selon les sols traités, l'efficacité du réactif de Fenton n'est pas nécessairement améliorée [85,93-95]. Il a été montré que, le réactif de Fenton est plus stable dans le sol que le permanganate (restant stable plusieurs heures à quelques jours) en raison de la décomposition rapide du peroxyde d'hydrogène et de la précipitation des ions Fe^{2+} sous forme de carbonate ou d'hydroxyde. Aussi, il est nécessaire de réduire l'espacement des puits, ce qui entraîne des contraintes techniques et économiques plus élevées. Il est important que les quantités injectées soient adéquates pour combler la zone à traiter et que les concentrations utilisées soient adaptées afin de réduire au minimum l'auto-décomposition et l'autoconsommation des radicaux. En pratique, la teneur en Fe^{2+} est habituellement basse (20 à 100 mg L^{-1}) par rapport à la teneur en H_2O_2 (1 à 10%) [76,77].

II.5. Comparaison entre le peroxyde d'hydrogène et le réactif de Fenton

Le peroxyde d'hydrogène est aussi un réducteur car il est rapidement décomposée, dans des environnements basiques et à forte concentration en H_2O_2. Si la concentration en H_2O_2 est trop élevée (> 10%), cette réaction est extrêmement exothermique et peut entraîner la formation de vapeur d'eau et la volatilisation de certains polluants. De plus, la vitesse des réactions de terminaison est extrêmement importante pour le réactif de Fenton. Cependant, de nombreux

éléments présents dans les sols peuvent encourager ces réactions en absorbant les radicaux (scavengement des radicaux). Selon Huling et Pivetz [77], il y a principalement des ions carbonate, mais il y a également des ions nitrate, sulfate, chlorure, hydrogénophosphate et hydrogénocarbonate. Lorsqu'il est trop concentré, H_2O_2 peut également absorber les radicaux.

II.6. Thermodynamique de la réaction d'oxydation

L'oxydation par peroxyde est une réaction extrêmement exothermique (ΔH = -98.2 kJ mol^{-1}), lorsque la température augmente, la solubilisation des NAPL augmente, ce qui peut être à la fois bénéfique (polluant plus accessible) et préjudiciable (risque de migration). Lorsque la réaction n'est pas correctement maîtrisée, elle peut se détériorer et causer des accidents tels que le jaillissement de vapeur et la projection d'eau brûlante [22].

II.7. Avantages et limitations de la remédiation des sols par oxydation chimique

Les bénéfices de cette méthode réside dans sa durée et son coût relativement bas par rapport aux méthodes traditionnelles telles que le "pompage et traitement" sur une période prolongée ou les traitements qui nécessitent l'extraction de vastes volumes de terre (Figure II.2). Toutefois, tout comme toutes les technologies, elle présente des limites d'utilisation. L'enjeu principal réside dans la garantie d'un contact optimal entre l'oxydant et les polluants sur toute la surface à traiter. Cependant, cela ne peut pas toujours être réalisé de manière technique ou économique, comme dans le cas d'une demande naturelle élevée en oxydant ou d'une hydrogéologie inadaptée [76, 96,97].

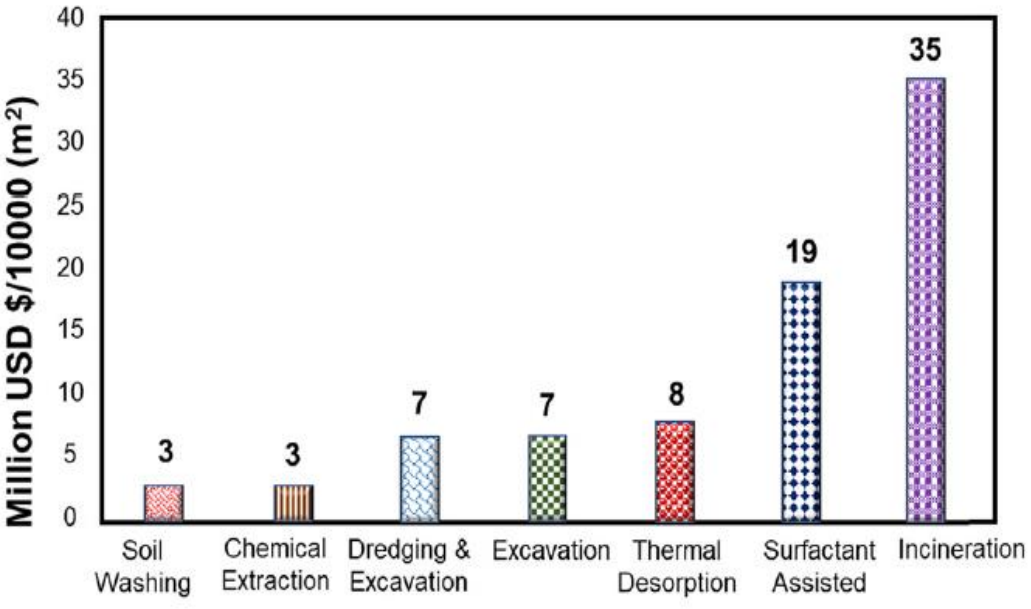


Figure II.2. Représentation des coûts impliqués dans diverses technologies de remédiation pour les HAP [84]

En général, l'oxydation chimique in situ est associée à d'autres méthodes (pollution multiple et multiphasique, distribution hétérogène de polluant, caractéristiques variables, etc.) et implique l'utilisation simultanée ou différée de différentes technologies telles que le venting, le sparging, le pumping et la bioremédiation [76,78]. L'oxydation chimique in situ peut donc avoir plusieurs fonctions dans le plan de traitement d'un site : traiter des sources importantes localisées, favoriser la biodégradation, traiter la phase dissoute (panache), favoriser la volatilisation des produits volatils ou dépolluer davantage.

II.8. Travaux antérieurs sur la remédiation des sols par oxydation chimique

Dans le Tableau II.4, on rassemble les principaux travaux qui ont trait à la remédiation des sols par oxydation chimique.

Tableau II.4: Travaux antérieurs sur la remédiation des sols par Oxydation chimique

Type oxydation	Polluant/ concentration	Réactifs utilisés	Résultats	Référence
Chimique	nitrophenols	Peroxone H_2O_2/O_3	68.12 %	[98]
Chimique	HAP	Peroxymonosulfate (PMS)	82.8 %	[99]
Chimique	HPT	persulfate	78.5 %	[99]
Oxydation avencé	HAP	Sulfate radical	80.8 %	[19]
Oxydation avencé	Phenol	Peroxone H_2O_2/O_3	82.67 %	[100]
Chimique	HC	Ozone O_3	90 %	[101]
Chimique	HAP	$KMnO_4$	58.73 %	[84]
Chimique	HAP	$Na_2S_2O_8$	97.42 %	[102]
Chimique	HAP	l'acidehypochloreux (HClO)	93,33 %	[103]
Oxydation avencé	HPT	Fenton H_2O_2/Fe^{2+}	80,0%	[104]

II.9. Conclusion

Ce chapitre démontre, l'emploi des oxydants chimiques, tels le peroxyde d'Hydrogène, le réactif de Fenton et le peroxone. L'oxydation est une réaction chimique rapide et moins coûteuse, et elle peut être combinée avec d'autres méthodes, telles que les traitements biologiques, qui rendent le sol plus fiable car il produit du dioxygène qui encourage l'activité biologique et l'adaptation des plantes donc le sol devient plus sein.

Matériels et Méthodes

III.1. Introduction

Ce chapitre résume le détail du travail expérimental réalisé au cours de cette thèse. Il se subdivise en trois parties distinctes (Figure III.1) ;

- Partie 1 : Traitement par oxydation chimiques des HAP, en utilisant le peroxyde d'hydrogène et le réactif de Fenton. Elle a été réalisée entièrement au Laboratoire de recherche LME (Université de Médéa)
- Partie 2 : Traitement par oxydation chimiques des HPT, en utilisant le peroxone. Elle a été réalisée dans la station GL1-Z de la raffinerie d'Arzew (Oran)
- Partie 2 : Etude numérique des résultats de la partie 1.

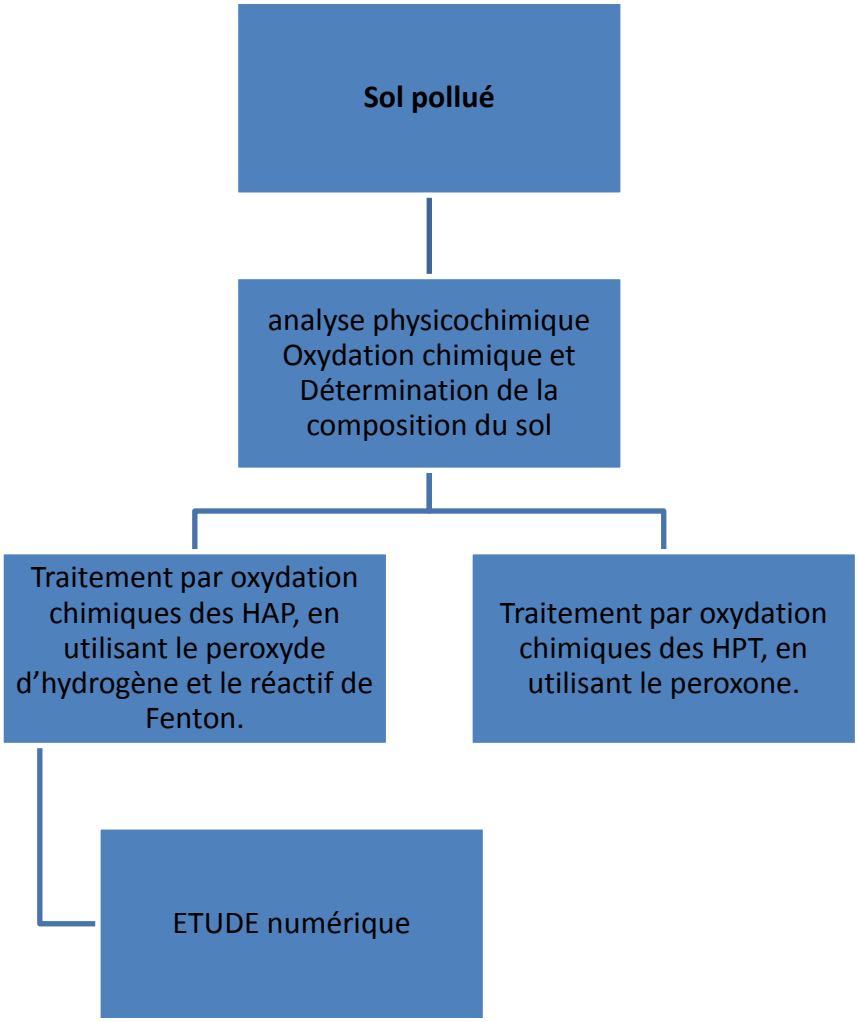
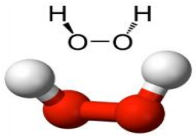
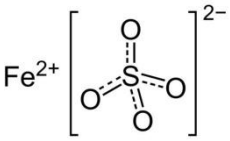
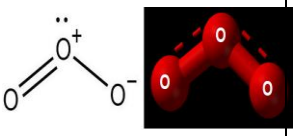


Figure III.1 : Organigramme du travail expérimental

III.2. Produits chimiques utilisés

Les produits utilisés dans toutes les parties sont regroupés dans le Tableau III.1, où l'on rassemble les propriétés chimiques et physiques de cet oxydant.

Tableau III.1 : Propriétés chimiques et physique du peroxyde d'hydrogène

Produit	Formule brute	Masse molaire	Potentiel standard	Structure Chimique	Pureté/ Marque
Peroxyde d'Hydrogène	H_2O_2	34, 01 g/mol	E°=1.76 Volt pKa=11.65		50 % / Sigma Aldrich
Sulfate de Fer (II)	$FeSO_4.7H2O$	278.01 g/mol	-		84% / Sigma Aldrich
Ozone	O_3	47,997 g/mol	E°= 2,07 Volt		-

Par ailleurs, les deux autres oxydants, à savoir le réactif de Fenton et peroxone, sont préparés selon le protocole expérimental suivant :

- ***Réactif de Fenton***

La solution de Fe^{2+} est généralement préparée par dissolution de sulfate de fer II heptahydraté ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$). On pèse 13.9g de sulfate de fer II, le mettre dans une fiole de 100 mL et on complète avec de l'eau distillé, on obtient une solution de concentration 0.5 M de Fe^{2+}. La réaction entre H_2O_2 et Fe^{2+} produit des radicaux hydroxyles $HO^{\bullet}$ et des ions Fe^{3+}.

- ***Peroxone***

L'ozone est produit par un générateur. La sortie de ce dernier est connectée à la solution de peroxyde d'hydrogène. Pour cela, on allume le générateur d'ozone et on commence à produire de l'ozone. On fait passer lentement le gaz ozone à travers la solution de peroxyde d'hydrogène. La réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène générera des radicaux hydroxyles ($HO^{\bullet}$) et d'autres espèces de l'oxygène. C'est le peroxone.

III.3. Préparation des échantillons de sols contaminés

Les activités d'échantillonnage ont été minutieusement réalisées dans une station de raffinerie située dans la zone GL1-Z à Arzew (Oran), à l'ouest de l'Algérie, où l'environnement a été considérablement impacté par la présence d'activités pétrolières pendant un an, entraînant une contamination aux hydrocarbures pétroliers (Figure III.2).



Figure III.2 : Vue aérienne par Google Earth (2019) de la zone d'échantillonnage GL1-Z.

La contamination potentielle au niveau du complexe GL1Z provient principalement de trois sources de pollution distinctes, à savoir : la fosse de brûlage de la gazoline située dans la portion ouest du site, l'école à feu du côté nord-ouest du site et le parc de stockage dans la portion sud-ouest du complexe.

La collecte d'échantillons de sol a été menée selon un processus standard, sur des profondeurs allant de 0 m à 2.9 m. À ces profondeurs, les matériaux rencontrés dans les sols étaient soit du sable ou du sable consolidé. Après la collecte, les échantillons ont été soumis à une série de procédures méticuleuses, notamment le séchage à l'air à température ambiante, le tamisage jusqu'à une granularité de 0,8 mm et l'homogénéisation par la méthode du quartier (effectuée deux fois). Ces étapes ont été entreprises pour obtenir un échantillon représentatif, noté PS (polluted soil). Par la suite, l'échantillon PS a été consciencieusement conservé à 4 °C dans un

environnement sombre, garantissant la préservation de son intégrité jusqu'à une analyse ultérieure.

III.4. Caracterisation des échantillons de sols contaminés

III.4.1. Caractéristiques physicochimiques

La caractérisation du sol pollué est effectuée comme suit:

- **Mesure du pH**

Le pH de la suspension de sol a été mesuré par pH-mètre PHM 210 MeterLab pH-mètre, équipé d'une électrode en verre, et calibré avec deux solutions tampons de pH 4 et 10.

- **Mesure de la conductivité électrique**

La conductivité électrique de la suspension de sol a été mesurée par un conductimètre de terrain.

- **Mesure de la teneur en humidité**

La teneur en humidité a été déterminée par séchage à 105 °C jusqu'à poids constant.

- **Mesure de la a matière organique :**

La matière organique ou le carbone organique a été déterminée respectivement par calcination à 550 °C pendant 4 heures et par digestion avec du dichromate de potassium dans un milieu acide, suivie d'une titration.

III.4.2. Composition du sol pollué

La composition du sol pollué a été menée après extraction 0de la phase organique supérieure (allant de 10 à 25 mL) à l'aide d'un microinjecteur en phase liquide, suivi d'une dilution méticuleuse à 1,0 ml avec du n-hexane en préparation pour l'analyse par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse (GC-MS). Pour garantir la précision, toutes les expériences de dégradation mentionnées précédemment ont été menées avec une répétition minutieuse, totalisant trois itérations. Après avoir utilisé de l'acétonitrile pour l'extraction par solvant des hydrocarbures. La quantification de ces composés a été réalisée à l'aide d'un système GC-MS (Shimadzu). Ce système comprenait un détecteur UV à réseau de diodes, une colonne Prosphere C-18 (Alltech, 250 mm × 46 mm, taille de particule 5 µm) et une pré-colonne (Alltech, 150 mm × 4.6 mm). La phase mobile était constituée d'un mélange à 85 % d'acétonitrile et à 15 % d'eau ultra pure, avec un débit fixé à 004 $mL.min^{-1}$.

III.5. Dosage des hydrocarbures pétroliers

III.5.1. Dosage par spectrophotométrie UV-Vis

Une solution mère a été préparé en pesant 10 g de sol pollué qu'on a lavé avec l'éthanol/eau dans une fiole de 100 mL, et on a complète avec de l'eau distillée ensuite filtrer. La concentration correspondante est de 1.2 g/L.

A partir de la solution préparée précédemment, des dilutions avec des concentrations allant de 1.2 à 0.037 g/L ont été préparés. Une courbe d'étalonnage a été établie, en ayant recours au spectre qui présente un maximum à 278 nm, et dont l'intensité diminue avec la concentration de la solution analysée (Voir Annexes).

Chaque solution est analysée dans le domaine UV par spectrophotométrie à la longueur d'onde de 278 nm, qui a été déterminée par balayage Scan.

III.5.2. Dosage par gravimétrie

Les hydrocarbures pétroliers totaux HPT ont été quantifiés par la méthode gravimétrique. Un échantillon de sol contaminé de 1 g a été mélangé et broyé avec du sulfate de sodium anhydre dans un rapport massique de 4/5 et extrait avec du dichlorométhane (DCM) par sonication pendant 15 min. Après centrifugation, l'extrait a été retiré et le processus a été répété deux fois, la première avec 12 mL et la seconde avec 6 ml de DCM. L'extrait total a été concentré à 40 °C (évaporation rotative) puis pesé [104]. La teneur en HPT a été révisée sur une base de poids sec. La variation de la reproductibilité de la mesure des HPT a été déterminée par un échantillonnage en double et le résultat moyen a été rapporté.

III.6. Etude de l'oxydation par peroxyde d'hydrogène et réactif de Fenton

Dans cette partie, le processus d'oxydation a été mis en œuvre en utilisant du peroxyde d'hydrogène et le réactif de Fenton. Le réactif de Fenton implique la combinaison de peroxyde d'hydrogène avec des ions ferreux (Fe^{2+}) agissant comme catalyseur, où une solution 0.5 M de sulfate ferreux heptahydraté ($FeSO_4$) a été utilisée.

Guidés par des études antérieures sur l'oxydation Fenton des hydrocarbures pétroliers [104 ; 105], des concentrations de peroxyde d'hydrogène et de sulfate ferreux ont été choisies, englobant trois rapports molaires (oxydant/catalyseur) de (H_2O_2:Fe^{2+}) (50:1, 50:2, 100: 1,100: 2).

Pour chaque traitement, un échantillon de sol pollué (30 g) a été mélangé avec de l'eau distillée avec un rapport solide/liquide de 3:10, dans un Erlenmeyer de 250 ml. La quantité d'eau ajoutée a été soigneusement déterminée pour obtenir un volume de solution finale (y-compris le volume de l'oxydant ajouté) d'environ 100 ml. Le mélange sol-eau a été soumis à une agitation

magnétique (300 tr/min) pendant plusieurs minutes pour assurer la création d'une suspension de sol homogène. Ensuite, l'oxydant a été ajouté progressivement, en veillant méticuleusement à éviter une élévation excessive de la température. Dans le procédé Fenton, le catalyseur était introduit en premier, suivi de l'oxydant.

Les quantités précises d'oxydant et de catalyseur pour chaque échantillon sont détaillées dans le Tableau III.2. Des expériences d'oxydation en double ont été menées à température ambiante (entre 21et 25 °C).

Tableau III.2: Conditions de l'oxydation par peroxyde d'hydrogène et réactif Fenton

Essais		Oxydant	Dose Oxydant [mmol/échantillon]	Concentration d'Oxydant [M]	Volume de solution oxydante [ml]	Le volume d'Eau Distillé [ml]
H_2O_2	H 1	H_2O_2	25	5	5	95
	H 2		50		10	90
	H 3		100		20	80
	H 4		200		40	60
Fenton	$F_{50:1}$	H_2O_2	50	5	10	88
		Fe^{2+}	1	0,5	2	
	$F_{50:2}$	H_2O_2	50	5	10	86
		Fe^{2+}	2	0,5	4	
	$F_{100:1}$	H_2O_2	100	5	20	78
		Fe^{2+}	1	0,5	2	
	$F_{100:2}$	H_2O_2	100	5	20	76
		Fe^{2+}	2	0,5	4	

L'effet de la concentration en oxydant et du rapport molaire de Fenton sur l'efficacité de décomposition des HAP a été exploité, en suivant l'évolution du rapport des concentrations final/ initiale C/C_0. De plus l'évolution du pH du système a été examiné en fonction du temps.

III.7. Cinétique de dégradation des HAP

Les modèles cinétiques qui sont pris en considération afin d'étudier l'évolution du processus de dégradation des HAP sont le modèle de pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre formulés par les équations III.1 et III.2, respectivement. Ces deux modèles simples, ont prouvés leur efficacité dans l'étude de l'oxydation des composés organiques [106].

$$\frac{dC_t}{dt} = -k_1 C_t \qquad \text{(III.1)}$$

$$\frac{dC_t}{dt} = -k_2(C_t)^2 \qquad \text{(III.2)}$$

Où k_1 et k_2 représentent respectivement les constantes cinétiques du premier ordre et du deuxième ordre, t est le temps de réaction et C_t est la concentration de HAP au temps t.

La constante de vitesse est déduite grâce à l'application des équations III.3 et III.4.

$$C_t = C_0 e^{-k_1 t} \qquad \text{(III.3)}$$

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_0} + k_2 t \qquad \text{(III.4)}$$

Avec, C_0 et C_t sont respectivement la concentration initiale et la concentration au temps t.

Pour déterminer la constante de vitesse de la réaction d'oxydation des HAP, on utilise l'Eq.III.3 et la forme logarithmique de l'Eq.III.4. Les paramètres sont déduits de la régression linéaire des courbes. Après l'étude cinétique, un mécanisme réactionnel est proposé pour expliquer les étapes de la réaction d'oxydation des HAP présents dans le sol, en utilisant le peroxyde d'hydrogène et le réactif fenton.

III.8. Effet de l'oxydation sur la nature du sol traité

L'impact de la réaction d'oxydation sur la nature des fonctions de surface du sol a été examiné à l'aide de l'analyse par IR de sol pollué et traité. Cette étude concerne seulement l'oxydation par le peroxyde d'hydrogène et le réactif fenton.

Les spectres infrarouges des échantillons ont été acquis à température ambiante à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) Perkin Elmer. Cet instrument fonctionne dans la gamme spectrale de 4000 à 400 cm^{-1}, englobant à la fois les régions de l'infrarouge moyen et de l'infrarouge proche, ce qui permet une analyse complète des vibrations moléculaires et garantit la précision des détails et l'exactitude des spectres vibrationnels enregistrés, permettant ainsi une caractérisation précise des liaisons chimiques présentes dans les échantillons.

III.9. Etude de l'oxydation des HPT par peroxone

Les échantillons de sol ont été préalablement stérilisés avec 0,2% de chlorure de mercure, et arrosé d'eau déminéralisée pour assurer une teneur en humidité de 25% [104]. En utilisant le peroxone, 150g d'échantillons de sol contaminé à traiter ont été introduits dans 250 ml de solution peroxone avec des concentrations bien définies. Les suspensions sol/ solution sont placées sur un agitateur orbital à 150 tours/min, à température ambiante et à l'abri de la lumière pendant 48 h. Le traitement a été réalisé sans ajustement du pH.

Les concentrations de peroxone utilisées sont de 0.12 à 0.6 mol/L. Une concentration de 0.1 à 1 mol/L de H_2O_2 pour toutes les expériences a été adoptée. L'oxydation a été initiée avec l'introduction de peroxone et son mélange avec le sol. La teneur de la phase liquide en HPT et l'évolution du pH de la solution est sol ont été suivi en fonction du temps. A la fin des expériences, le mélange sol/ solution est filtré et la teneur du sol en HPT a été déterminé par gravimétrie (voir paragraphe III.5.2).

III.10. Efficacité des procédés d'oxydation étudiés

L'efficacité des procédés d'oxydation étudiés pour la dégradation des HAP et des HPT est exprimée par le rendement d'élimination E, calculée comme suivant :

$$E = \frac{[\text{PAH ou HPT}]_{\text{initiale}} - [\text{PAH ou HPT}]_{\text{finale}}}{[\text{PAH ou HPT}]_{\text{initiale}}} \times 100 \qquad \text{(III.5)}$$

où $[\text{PAH ou HPT}]_{in\text{initiale}}$ et $[\text{PAH ou HPT}]_{fin\text{ale}}$ représentent respectivement les concentrations initiale et finale des HAP ou des HPT dans l'échantillon de sol avant et après oxydation (mg/kg) .

III.11. Etude numérique de l'oxydation des HAP par la régression par processus Gaussien

III.11.1. Généralités sur la méthode régression par processus Gaussien

La régression gaussienne, également connue sous le nom de régression par processus gaussien (Abrévié en Anglais GPR), est une approche sophistiquée de l'apprentissage automatique pour la modélisation de fonctions probabilistes à partir de données observées [107]. Contrairement aux modèles de régression paramétriques qui imposent des hypothèses spécifiques sur la distribution des données, les processus gaussiens adoptent une approche non paramétrique, offrant ainsi une plus grande flexibilité pour représenter des relations complexes entre les variables [108].

Dans le domaine de l'intelligence artificielle, ce modèle trouve une pléthore d'applications, notamment la prédiction de séries temporelles, la modélisation de fonctions inconnues et l'optimisation bayésienne [109]. Fondamentalement, un processus gaussien est défini par une distribution de probabilité sur des fonctions, où chaque fonction potentielle est caractérisée par une moyenne et une covariance associée [110]. La procédure d'estimation de la fonction cible consiste à tirer parti des propriétés de cette distribution en utilisant les données observées pour mettre à jour les estimations de la moyenne et de la covariance [111]. Cette approche bayésienne offre l'avantage d'une modélisation robuste tout en permettant une quantification précise de l'incertitude, ce qui s'avère particulièrement utile dans les cas où les données sont limitées ou bruyantes [107]. La régression gaussienne représente un outil puissant et flexible dans le domaine de l'intelligence artificielle, offrant une méthode probabiliste élégante pour modéliser et

prédire des phénomènes complexes [109]. Son utilisation judicieuse permet de résoudre une grande variété de problèmes, contribuant ainsi à l'avancement de la recherche et des applications dans ce domaine en constante évolution [8].

III.11.2. Application de la régression par processus Gaussien

Dans cette étude, la régression par processus Gaussien (GPR) a servi de pierre angulaire à la construction d'un modèle mathématique robuste visant à prédire la concentration réduite (C/C_0), un paramètre critique influencé par le temps (variable X1), la dose de H_2O_2 (variable X2) et la dose de Fe^{2+} (variable X3), qui ont tous été soigneusement optimisés.

L'ensemble des données expérimentales ayant été collecté, ont été divisées, attribuant 70 % à l'entraînement et 30 % à la validation, garantissant ainsi l'intégrité et la fiabilité du modèle. Pour exploiter tout le potentiel du GPR, une exploration approfondie a été menée, en examinant 10 fonctions noyau distinctes, allant de l'exponentielle conventionnelle et de l'exponentielle au carré aux fonctions plus complexes Matern32, Matern52, rationnelle quadratique, exponentielle ARD, exponentielle ARD au carré, Matern32 ARD, Matern52 ARD, et rationnelle quadratique ARD. Cette exploration s'est poursuivie avec une myriade de fonctions de base, notamment constante, linéaire, quadratique pure et zéro, tout en ajustant méticuleusement les paramètres - échelle du noyau [sigmaM, sigmaF] et sigma - de chaque fonction noyau afin d'obtenir des performances optimales.

Au milieu de ce processus d'optimisation complexe, l'évaluation de l'efficacité du modèle repose sur deux critères essentiels : le coefficient de corrélation R, une mesure de la capacité du modèle à saisir les tendances sous-jacentes, et la racine de l'erreur quadratique moyenne (RMSE), une quantification de la précision prédictive du modèle [108,112,113]. Les équations III.6 et III.7 donnant R et RMSE sont décrites par les formules suivantes :

$$R = \frac{\sum_{i=1}^{N}\left(y_{\exp} - \bar{y}_{\exp}\right)\left(y_{pred} - \bar{y}_{pred}\right)}{\sqrt{\sum_{i=1}^{N}\left(y_{\exp} - \bar{y}_{\exp}\right)^2 \sum_{i=1}^{N}\left(y_{pred} - \bar{y}_{pred}\right)^2}} \qquad \text{(III.6)}$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n}\left(y_{\exp} - \text{et } y_{pre}\right)^2}{N}} \qquad \text{(III.7)}$$

où N est le nombre des data, y_{exp} et y_{pred} sont respectivement les valeurs expérimentales et prédites, y_{exp} et y_{pred} sont respectivement les valeurs moyennes des valeurs expérimentales et prédites.

III.11.3. Application de l'algorithme Improved Grey Wolf Optimizer

En s'appuyant sur ses capacités d'optimisation robustes, l'algorithme Improved Grey Wolf Optimizer (IGWO) a été utilisé pour l'optimisation d'une solution optimale (minimisation de C/C_0). Cette solution optimale a ensuite été validée en laboratoire. IGWO est un nouveau type d'algorithme d'optimisation d'emballage intelligent largement utilisé dans de nombreux domaines importants. Il imite principalement le modèle hiérarchique et le comportement de chasse des loups gris, et réalise une optimisation grâce aux comportements de poursuite, de cercle et de saut des loups. IGWO présente les avantages d'un nombre réduit de paramètres, d'un principe simple et d'une mise en œuvre facile. Les résultats expérimentaux montrent qu'IGWO présente une précision plus élevée et une vitesse de convergence plus rapide [109,110].

III.11.4. Développement d'une interface pour l'optimisation et la prédiction

Pour améliorer les capacités prédictives du modèle développé, et en utilisant l'algorithme IGWO, nous avons développé une application sur MATLAB (2020b), qui sert à optimiser la minimisation de C/C_0.

III.12. Conclusion

Ce chapitre récapitule toutes les procédures expérimentales et numériques menées au cours de cette étude.

Résultats et Discussions

IV.1. Introduction

Les résultats obtenus au cours de cette étude sont présentés dans ce chapitre comme suivant :

- Résultats de la caractérisation du sol
- Résultats de l'oxydation par peroxyde d'hydrogène et le réactif de Fenton : effet des paramètres, évolution de pH, cinétique d'oxydation et mécanisme.
- Résultats de l'oxydation par peroxone: efficacité du procédé, évolution de pH
- Etude numérique : exploitation des résultats de l'oxydation des HAP.

IV.2. Propriétés physicochimiques du sol étudié

Les résultats analytiques des échantillons de sol collectés ont fourni un aperçu de leur composition, révélant une texture limono-sableuse distinctive. Ces résultats, cruciaux pour comprendre les caractéristiques du sol, sont détaillés dans le Tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Propriétés du sol étudié.

Texture	pH	Conductivité électrique (mS/m)	Matière organique (%)	Humidité	Densité (g/cm^3)
Sable 40% Limon 48% Argile 12%	7.05	8.06	6.0	0.12	2.60

Selon les résultats d'analyse du sol, le pH du sol montre la nature neutre des fonctions hydrolysables présentes dans le sol. Aussi, la conductivité électrique est moyenne, indiquant la possibilité de la présence d'espèces chargées dans le sol. La teneur en matière organique faible, est due à l'environnement littoral de la zone d'échantillonnage, composé notablement par limon et sable.

IV.3. Résultats de la composition du sol pollué

Les résultats détaillés issus des analyses du sol pollué sont présentés dans le Tableau IV. 2.

Tableau IV. 2. : Composition du sol pollué.

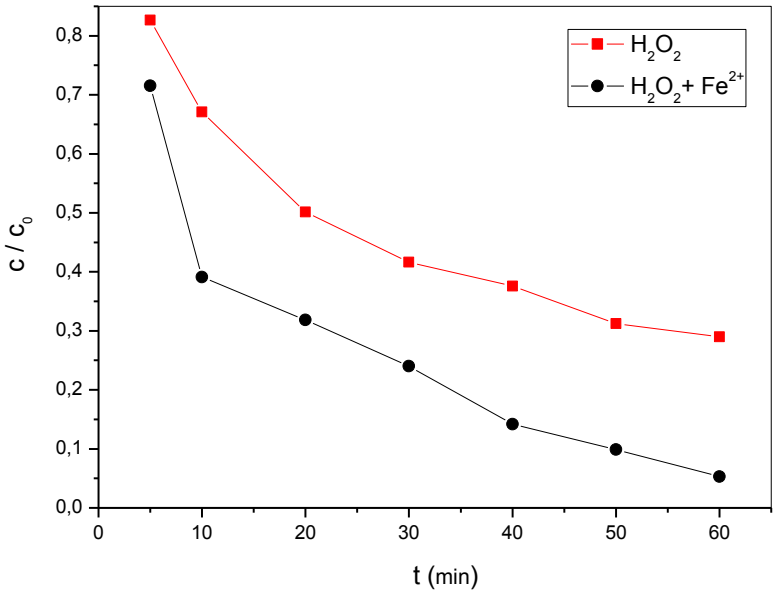
	Éléments	Concentration (mg/kg Sol)	Éléments	Concentration (mg/kg Sol)
BTEX	Benzène	<0,01		
	Éthylbenzène	<0,01		
	Styrène	<0,01		
	Toluène	0,001		
	Xylène	0,001		
	BTEX totaux	**0,005**		
HAP	Naphtalène	27.12	Crysène	16,00
	Acénaphtylène	3,56	Benzo(a)anthracène	98,20
	Acétnaphtène	91.22	Benzo(b)fluoranthène	102,60
	Fluorène	98.06	Benzo(k)fluoranthène	31,00
	Phénanthrène	250.03	Benzo(a)pyrène	44,37
	Anthracène	44,67	Dibenzo(a,h)anthracène	11,20
	Fluoranthène	182,67	Benzo(g,h,i)pérylène	32,30
	Pyrène	139,80	Indéno(1,2,3-cd)pyrène	27,20
	Total		**1200**	
HPT	Indice hydrocarbure C10-	160	Hydrocarbures >C21-C34	110
	Hydrocarbures >C10-C12	<20	Hydrocarbures >C34-C40	<20
	Hydrocarbures >C12-C16	<20	Somme Hydrocarbures>C10-C16	-/-
	Hydrocarbures >C16-C21	<20	SommeHydrocarbures>C16-C34	110
	Total		**460**	

Les échantillons de sol destinés au traitement ont révélé une concentration totale d'environ 1200 mg/kg d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et 460 mg/kg pour les hydrocarbures pétroliers totaux (HPT). Le phénanthrène est notamment apparu comme le polluant prédominant dans le sol considéré, étant reconnu comme un polluant modèle.

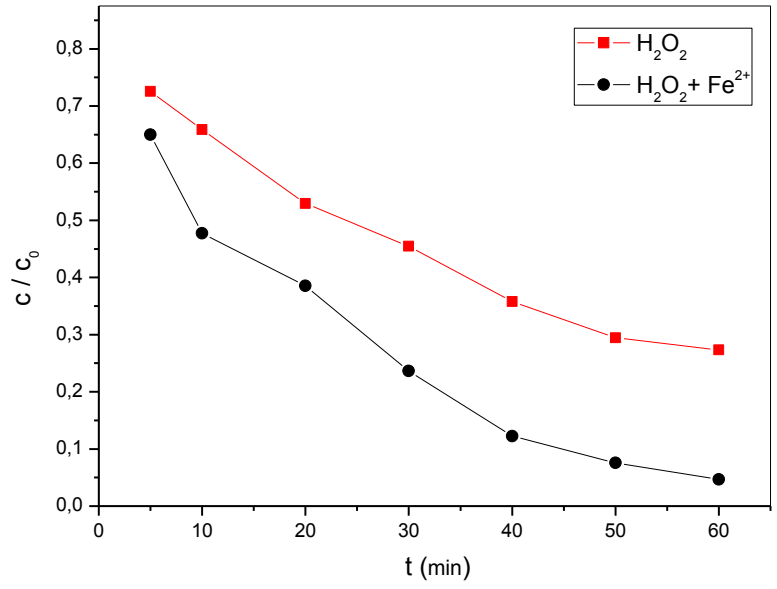
IV.4. Résultats de l'oxydation par peroxyde d'hydrogène et le réactif de Fenton

IV.4.1. Effet de la concentration d'oxydant

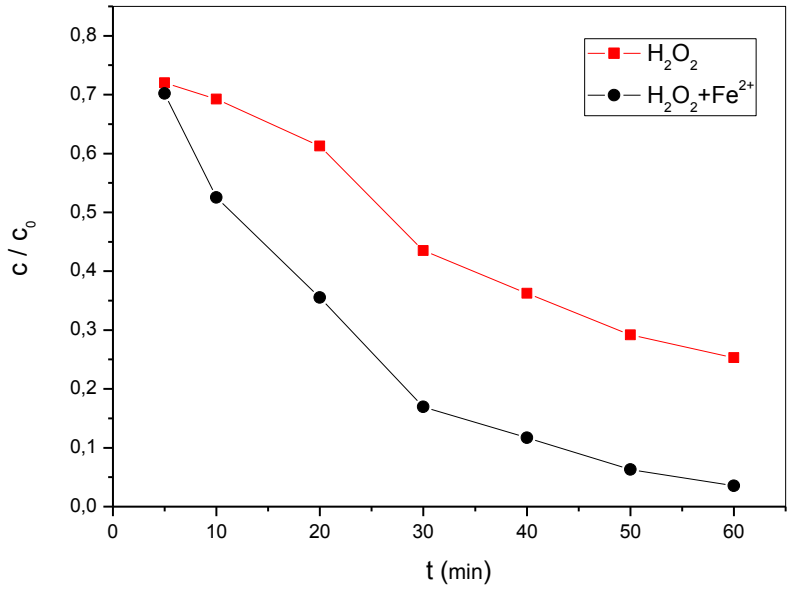
La première série d'expériences a été réalisée pour étudier l'effet de la concentration initiale de H_2O_2 et le réactif de Fenton (H_2O_2/ Fe^{2+}) sur la dégradation des HAP. Les résultats obtenus sont respectivement illustrés dans les Figures IV.1-a, IV.1-b, IV.1-c et IV.1-d.


H2O2
H2O2+ Fe2+
c / c0
t (min)
0,0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0
10
20
30
40
50
60

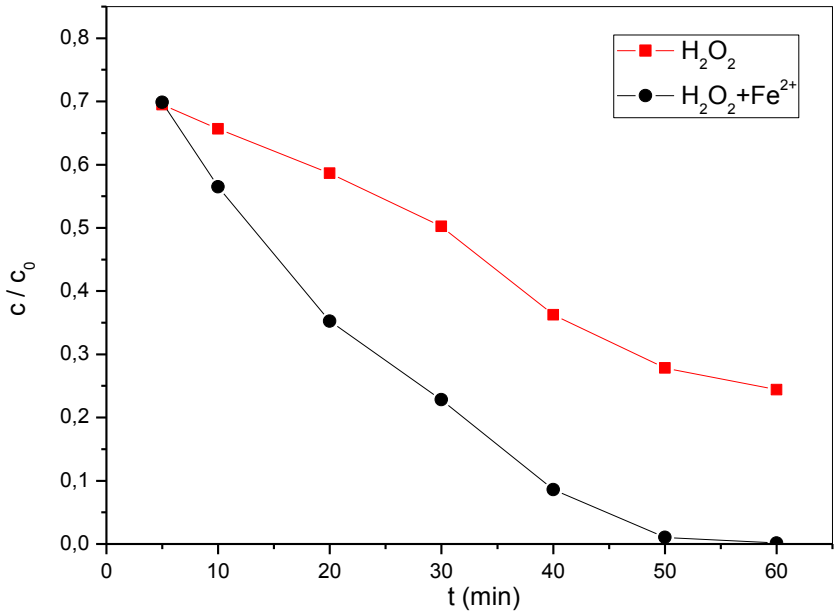
a


H2O2
H2O2+ Fe2+
c / c0
t (min)
0,0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0
10
20
30
40
50
60

b



c



d

Figure IV.1 : Evolution temporelle du rapport C/C_0 pour les différents essais.

(a: H_1= 25 mmol / ech et F_1(50/1) ,(b: H_2= 50 mmol / ech et F_2 (50/2))

(c: H_3 = 100 mmol / ech et F_3(100/1), (d: H_4= 200 mmol / ech et F_4(100/2))

Ces Figures illustrent l'évolution temporelle du rapport C/C_0, qui diminue progressivement vers des valeurs plus basses. En effet, allant de 0,82 à 0,28 et de 0,71 à 0,05 entre 5 min et 60 min pour les échantillons H_1 et F_1 respectivement, comme l'illustre la Figure IV.1-a.

Dans le cas de H_2 et F_2, la diminution entre 0,72 à 0,2 et de 0,64 à 0,04, comme le montre la Figure IV.1-b. Pour (H_3, F_3) dans la Figure IV.1-c; le rapport des concentrations C/C_0 varie de 0,71 à 0, 25 ; et de 0,70 à 0,03 sur la même période de temps de 5 min à 60 min.

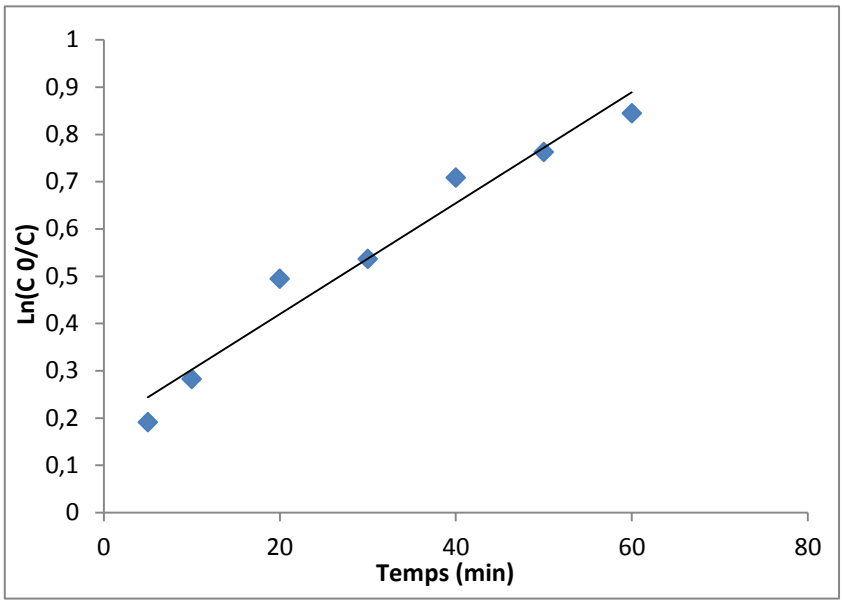
En outre, la Figure IV.1-d montre une chute du rapport de C/C_0 de 0,69 vers 0,24 et de 0,69 à 0,001 pour les essais H_4 et F_4, respectivement. Le F_4 présente l'élimination maximale des HAP (C/C_0=0,001) avec un temps de stabilisation ou d'équilibre de 60 minutes, pour la majorité des expériences.

Dans le cas du H_2O_2, la diminution de C/C_0 est moins rapide et plus faible, que celle avec Fenton car le premier oxydant donne des radicaux très réactifs avec une demi-vie courte. Bien que le processus de Fenton se soit avéré être une approche potentiellement viable pour la remédiation des sols contaminés, il y a plusieurs limitations associées à ce traitement, soulignant l'efficacité prouvée du H_2O_2 pour les contaminations anciennes [13,115].

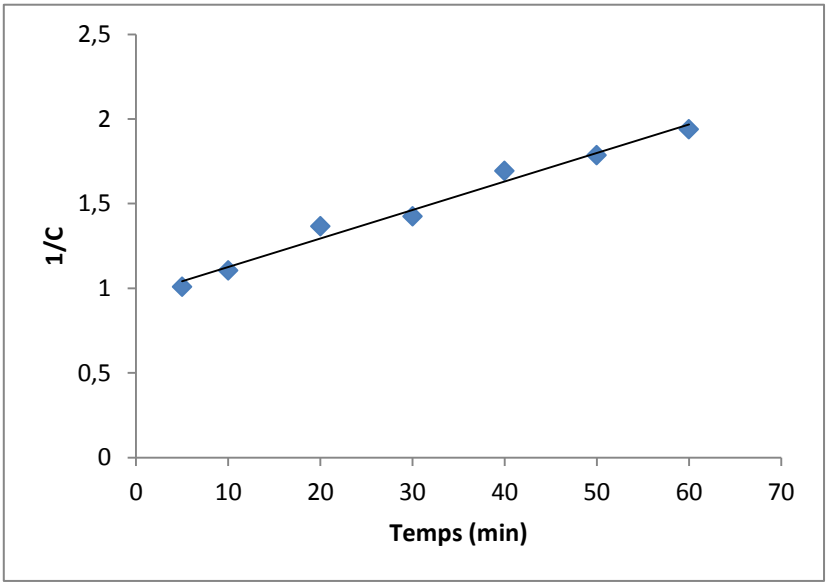
IV.4.2. Résultats de l'étude cinétique

L'équilibre de la réaction chimique se manifeste après une durée déterminée d'interaction entre l'oxydant, le polluant et le sol. Les graphiques de la cinétique des différents essais effectués sont illustrés sur les Figures IV.2, IV.3, IV.4, IV.5, IV.6, IV.7, IV.8 et IV.9.

La cinétique de pseudo premier ordre est donnée sur les figures notées (a), et la cinétique de pseudo deuxième ordre est donnée sur les figures notées (b).

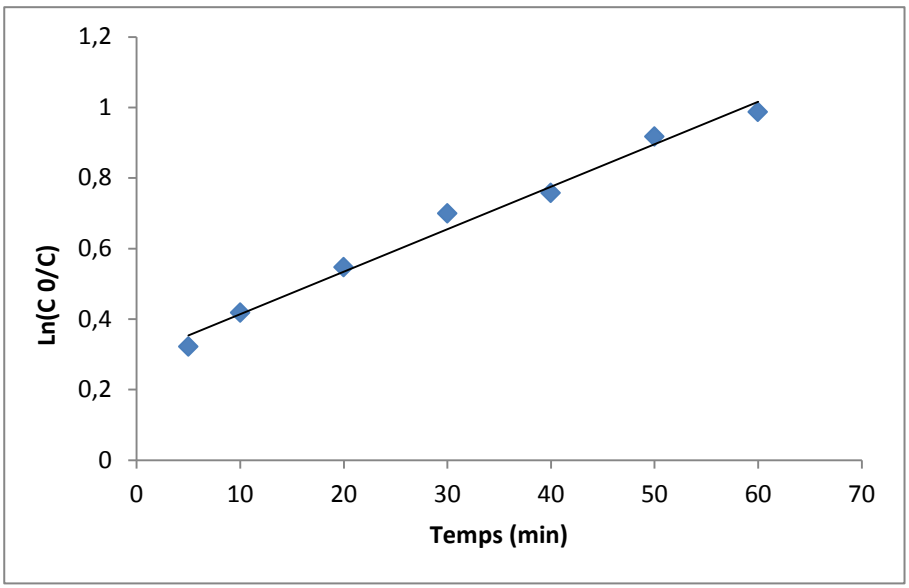


a

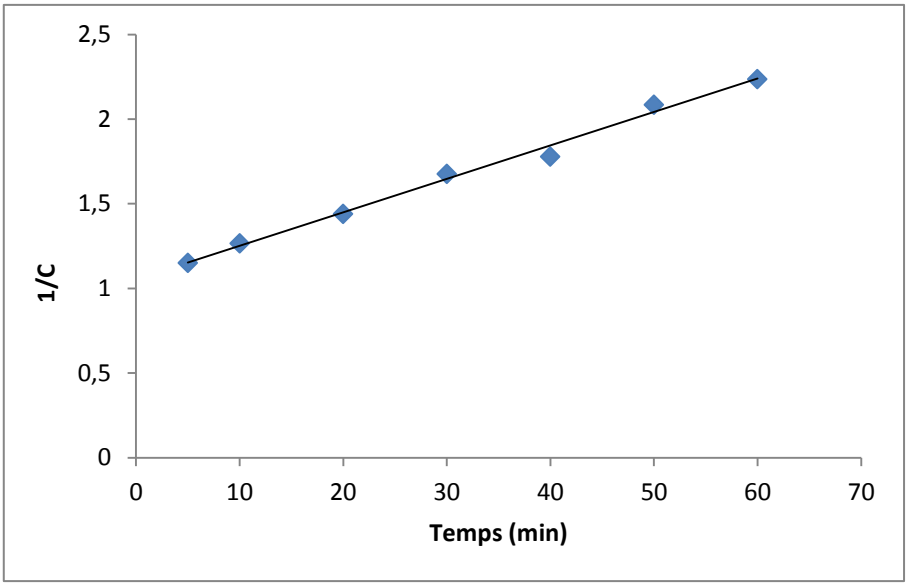


b

Figure IV.2: Représentation graphique du cinétique pseudo premier ordre (a) et deuxième ordre (b) pour essais (H_1 = 25 mmol / ech).

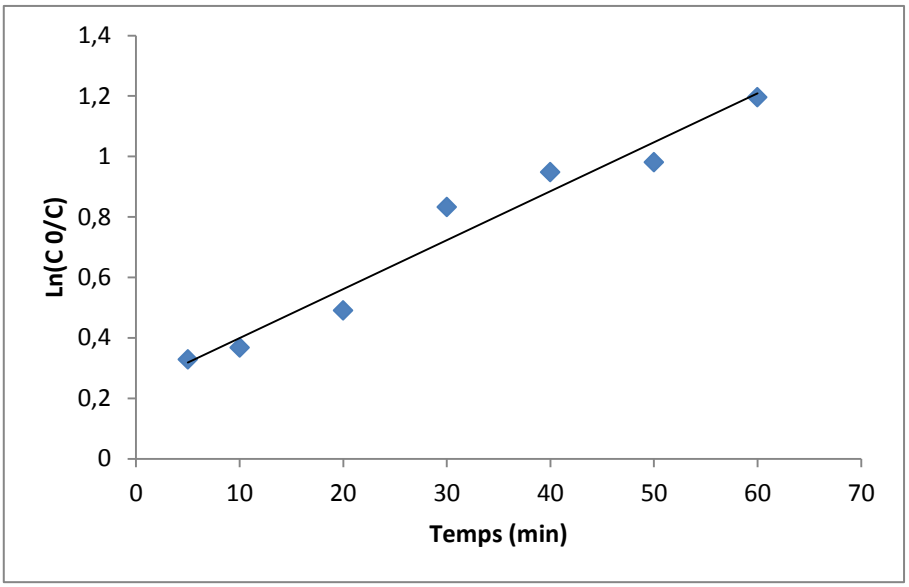


a

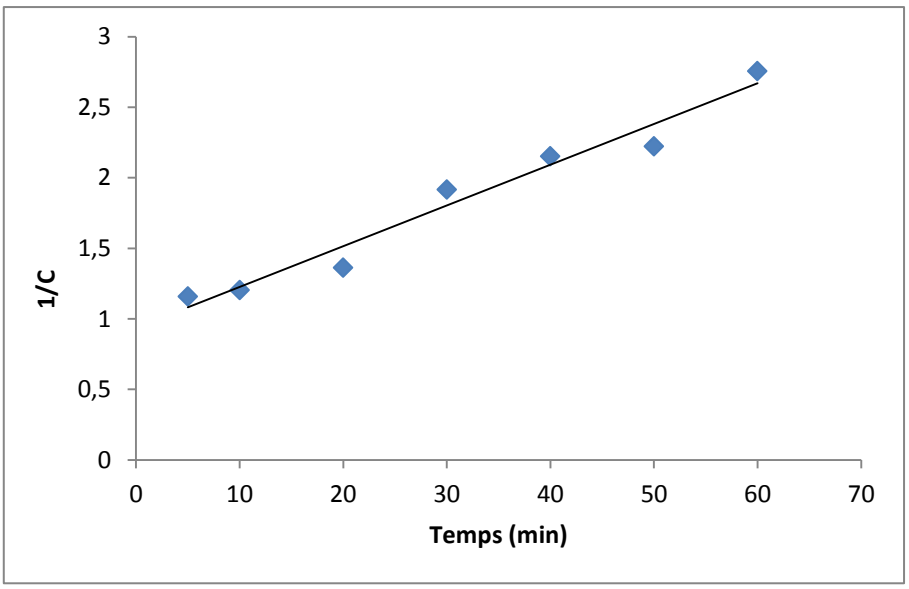


b

Figure IV.3: Représentation graphique du cinétique pseudo premier ordre (a) et deuxième ordre (b) pour essais (H_2=50 mmol / ech)

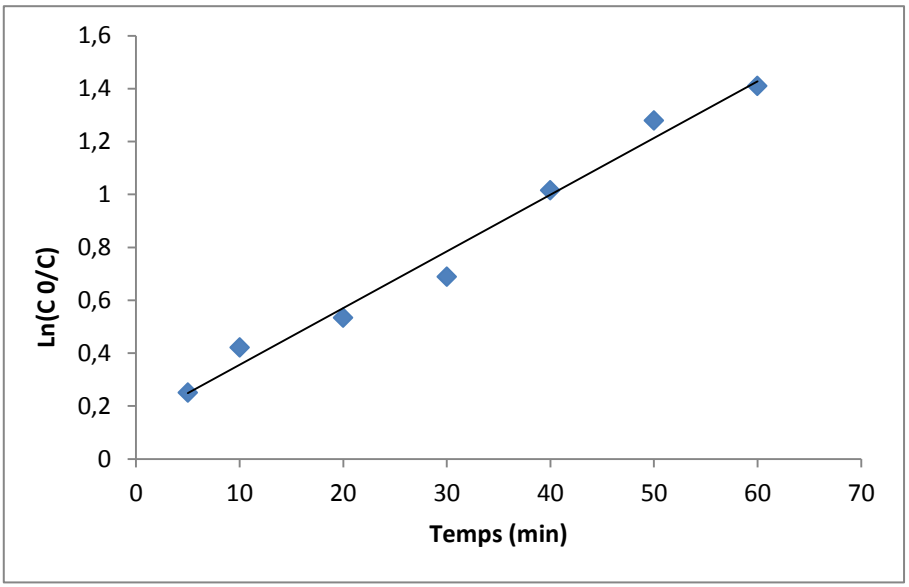


a

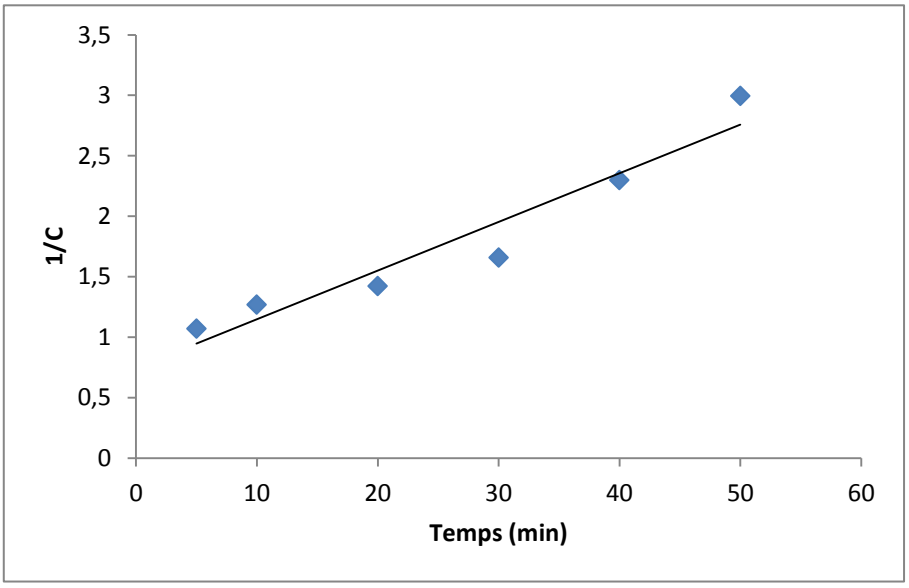


b

Figure IV.4: Représentation graphique du cinétique pseudo premier ordre (a) et deuxième ordre (b) pour essais (H_3 =100 mmol / ech)

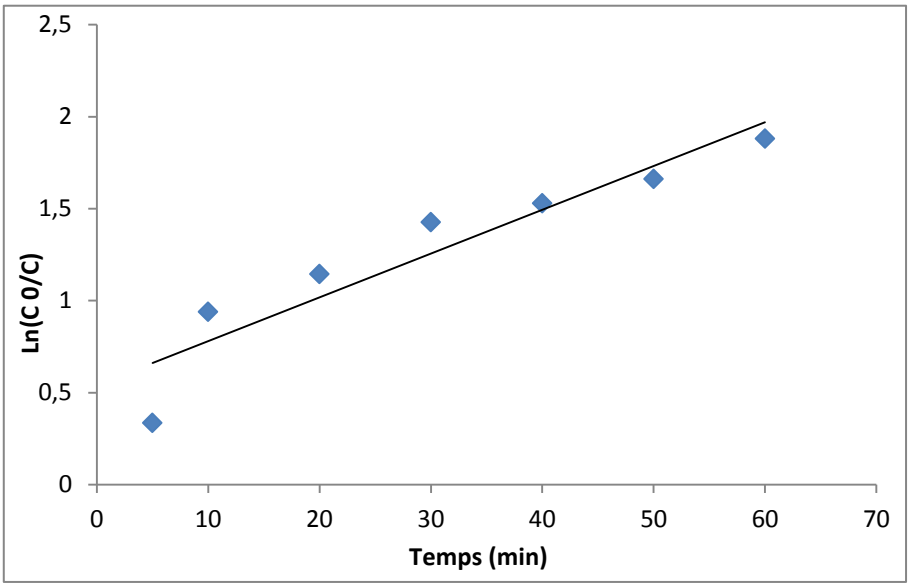


a

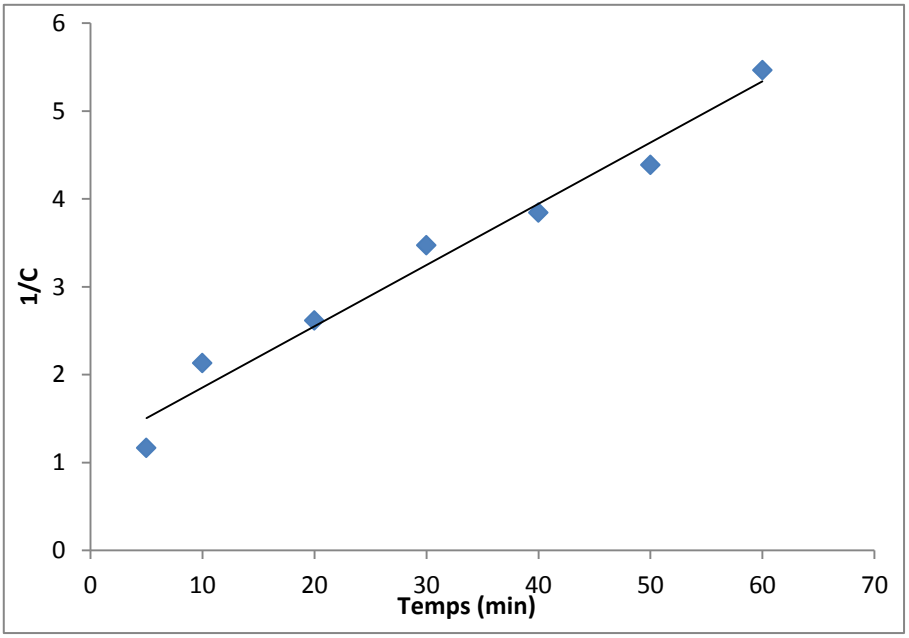


b

Figure IV.5: Représentation graphique du cinétique pseudo premier ordre (a) et deuxième ordre (b) pour essais (H_4=200 mmol / ech)

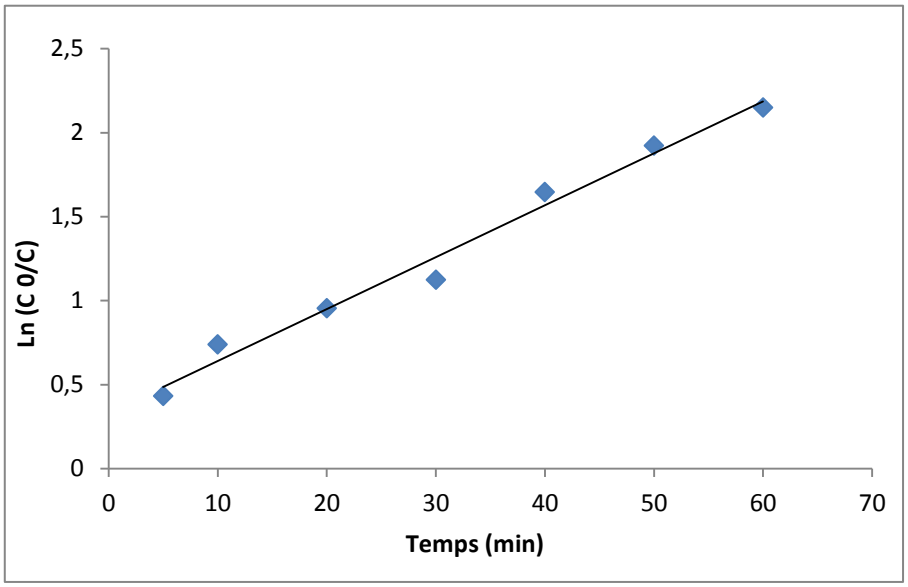


a

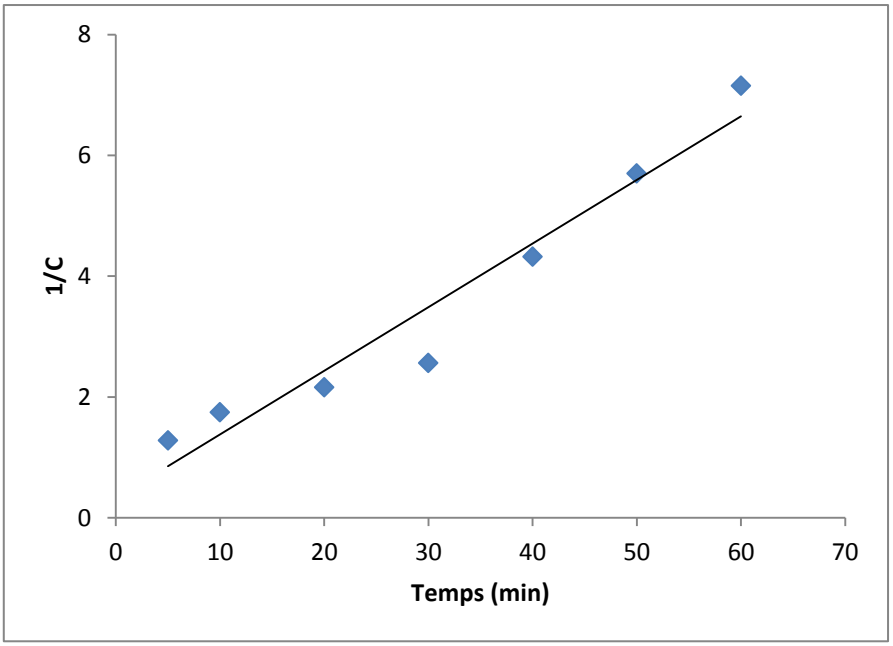


b

Figure IV.6: Représentation graphique du cinétique pseudo premier ordre (a) et deuxième ordre (b) pour essais ($F_1(H_2O_2/Fe^{2+})$,50/1).

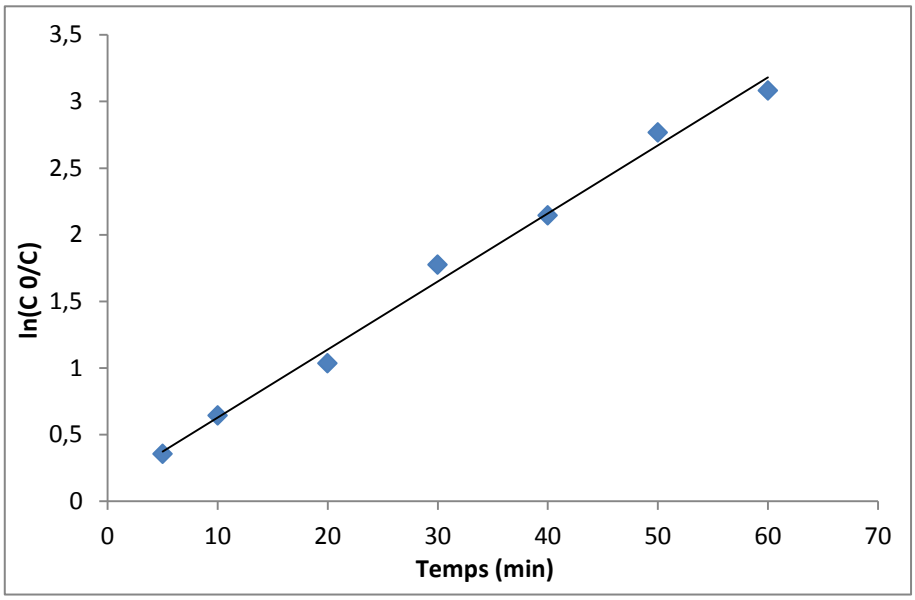


a

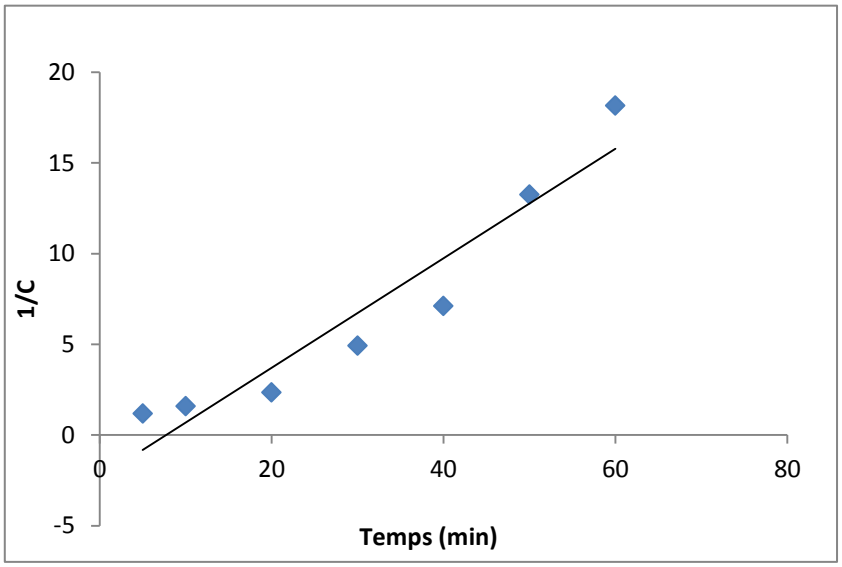


b

Figure IV.7: Représentation graphique du cinétique pseudo premier ordre (a) et deuxième ordre (b) pour essais (F_2 (H_2O_2 /Fe^{2+}) ,50/2) .

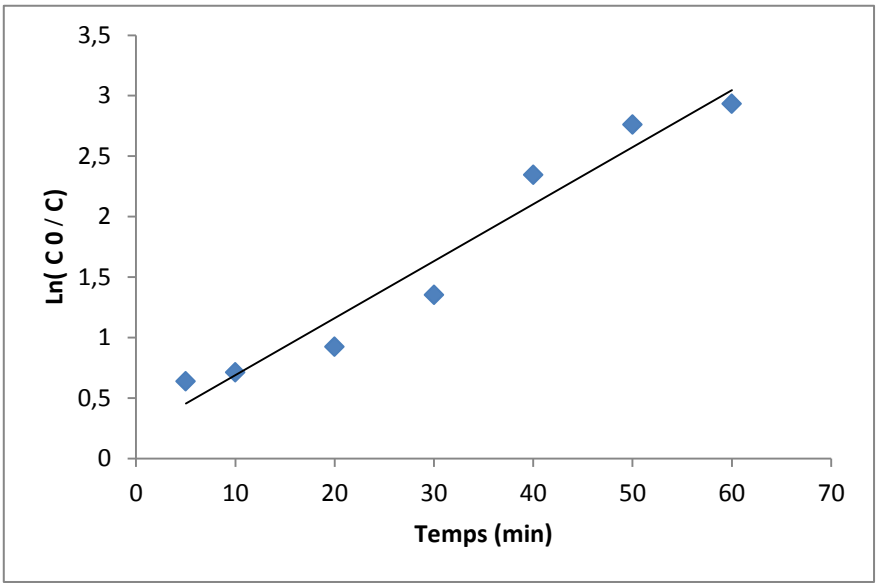


a

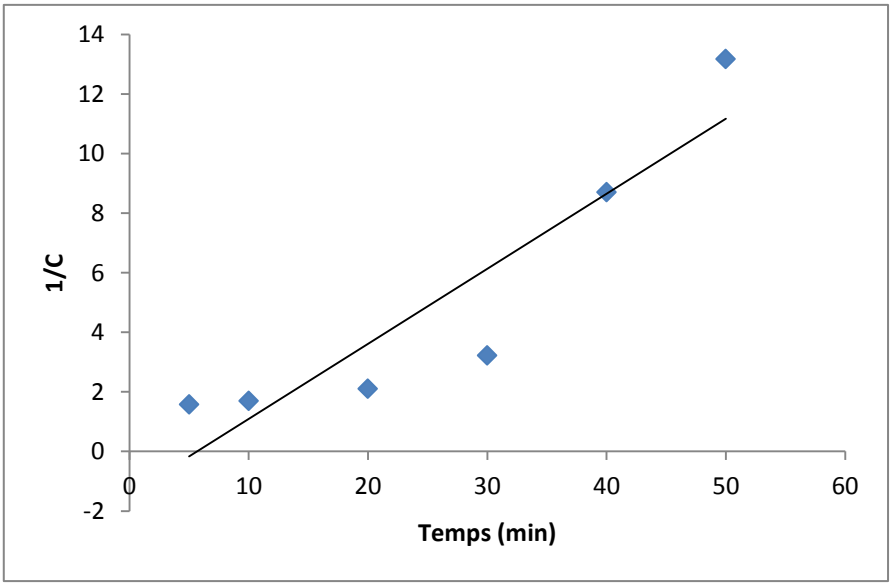


b

Figure IV.8.: Représentation graphique du cinétique pseudo premier ordre (a) et deuxième ordre (b) pour essais (F_3 (H_2O_2 /Fe^{2+}) ,100/1)



a



b

Figure IV.9: Représentation graphique du cinétique pseudo premier ordre (a) et deuxième ordre (b) pour essais ($F_4(H_2O_2/Fe^{2+})$,100/2)

Une série expérimentale a été conçue pour examiner l'impact de l'oxydant et du rapport molaire (H_2O_2/ Fe^{2+}) sur la cinétique de la décomposition des HAP. Il semble d'après la représentation des cinétiques que le modèle pseudo 1er ordre est plus favorable. Les paramètres de régression obtenus pour toutes les graphiques sont regroupés dans le Tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Paramètres de régression des cinétiques de la réaction d'oxydation

	1er ordre		2ème ordre			1er ordre		2ème ordre	
	R^2	K(min^{-1})	R^2	K(L/mol·min)		R^2	K (min^{-1})	R^2	K(L/mol·min)
H1	0,96	0,013	0,97	0,017	F1	0,98	0,039	0,97	0,069
H2	0,98	0,017	0,95	0,025	F2	0,98	0,043	0,94	0,077
H3	0,96	0,019	0,96	0,03	F3	0,99	0,055	0,95	0,097
H4	0,98	0,023	0,92	0,035	F4	0,96	0,066	0,80	0,118

Effectivement, les valeurs de R² confirment l'observation visuelle des linéarisations, et la cinétique de l'oxydation suit beaucoup mieux le modèle pseudo 1er ordre.

L'augmentation de la concentration en H_2O_2 au-dessus de 25 mmol/L entraîne une légère augmentation de la constante de vitesse 0.013 min^{-1}, 0.017 min^{-1} 0.019 min^{-1} et 0.023 min^{-1} pour le premier ordre et 0.017, 0.025, 0.03 et 0.035 L mol^{-1} min^{-1} pour le deuxième ordre pour les échantillons H_1, H_2, H_3 et H_4, respectivement. Une série expérimentale a été conçue pour examiner l'impact de la variation du rapport molaire (H_2O_2/ Fe^{2+}) sur l'efficacité de la décomposition des HAP, comme le montre les Figures IV.2 à IV.9. La variation du rapport (H_2O_2/Fe^{2+}) conduit à une augmentation de la constante de vitesse 0.039 min^{-1}, 0.043 min^{-1}, 0.055 min^{-1}, et 0.066 min^{-1} pour le premier ordre, et de 0.069, 0,.077, 0.097 et 0.118 L mol^{-1} min^{-1} pour le deuxième ordre pour les échantillons F_1, F_2 , F_3 et F_4, respectivement.

L'augmentation légère de la constante de vitesse observée peut être attribuée à l'augmentation de la concentration des radicaux hydroxyles moins stables dans le mélange. Cette augmentation a été rapportée dans plusieurs travaux dont Aleboyeh et al. [115] et Chang et al. [13]. Ces auteurs attribuent cela au fait qu'une augmentation de la concentration de H_2O_2 au-dessus de l'optimum entraîne la transformation des radicaux hydroxyles en radicaux hydroperoxyles, qui se

caractérisent par leur plus faible capacité d'oxydation. Ainsi, la vitesse d'oxydation ne sera pas beaucoup améliorée.

Cependant, l'augmentation de la constante de vitesse observée pour les réactions de fenton peut être attribuée à l'augmentation de la concentration en ions Fe^{2+}, qui entraîne un plus grand nombre de sites catalytiquement réactif et des radicaux hydroxyles plus stables [115].

IV.4.3. Comparaison entre l'oxydation par péroxyde et par Fenton

L'efficacité de la dégradation des HAP était de 57%, 62.7%, 69.7% et 75.6% pour les essais H_1, H_2, H_3 et H_4, respectivement. Dans le cas du réactif Fenton, les rendements de décomposition étaient de 84.7%, 88.3%, 95.5% et 99.9 % pour les échantillons F_1, F_2, F_3 et F_4, respectivement, après 60 min de traitement (Figure IV.10).

L'oxydation des HAP lors de l'utilisation du Fenton a dépassé celle du H_2O_2 seul, probablement en raison du fait que la décomposition dans le cas du H_2O_2 est assurée par les radicaux hautement réactifs formés, qui sont caractérisés par une demi-vie courte. Au cours du processus de Fenton, la réaction entre H_2O_2 et Fe^{2+} entraîne principalement la production de radicaux hydroxyles, de radicaux hydroperoxyles et de complexes de fer à haute valence, qui peuvent oxyder les HAP. Par conséquent, le procédé Fenton est le plus efficace (Figure IV.10).

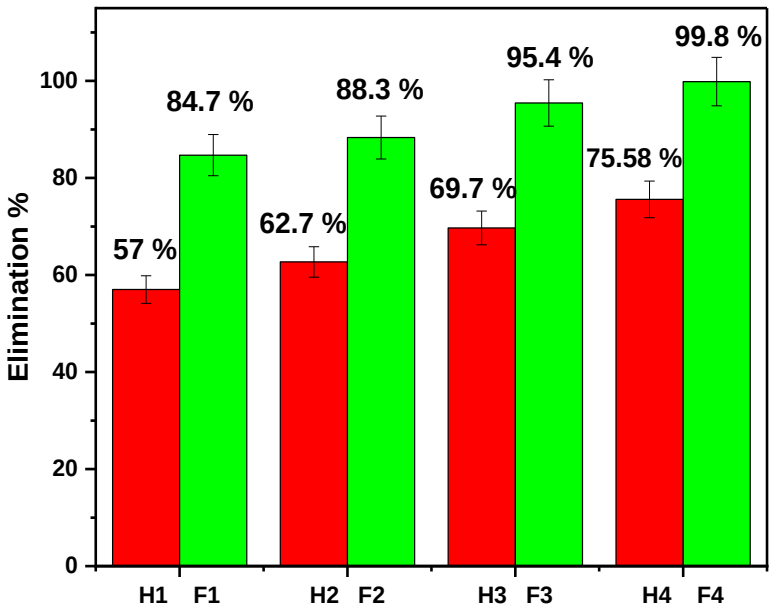


Figure IV.10 : Comparaison du taux d'élimination des HAP traité par le peroxyde d'Hydrogène et le réactif Fenton (H_2O_2 /Fe^{2+}) à différentes concentration.

IV.4.4. Evolution du pH au cours du processus d'oxydation

Le pH du mélange réactionnel de l'oxydation par peroxyde et par Fenton joue un rôle essentiel dans la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), comme le montre la Figure IV.11 et la Figure IV.12.

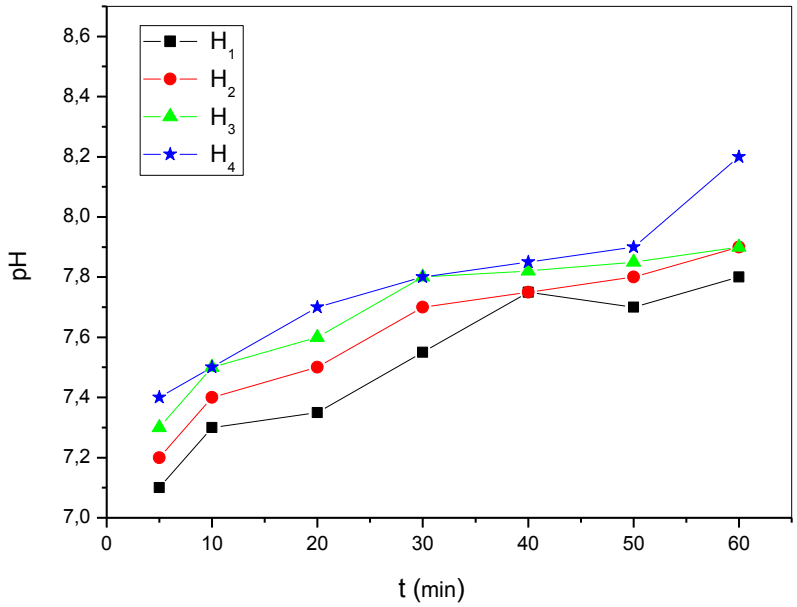


Figure IV.11 : Evolution temporelle du pH pour l'oxydation par H_2O_2.

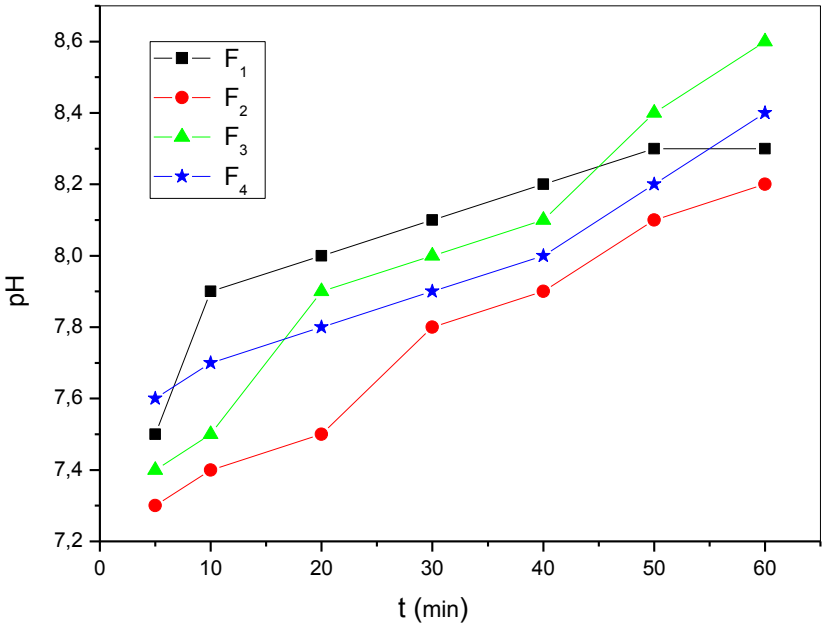


Figure IV.12 : Evolution temporelle du pH pour l'oxydation par Fenton.

Dans le cas de l'utilisation du réactif de Fenton, une augmentation notable du pH de 7.3 à 8.6 a été observée (Figure IV.12), indiquant la nature alcaline du mélange réactionnel en raison de la production d'ions hydroxyles (OH^-).

Il a été suggéré qu'une augmentation du pH du système a entraîné une réduction substantielle du taux d'élimination des HAP [118,119].

Par conséquent, le pH du système réactionnel est apparu comme un facteur critique dans la dégradation des HAP, présentant des vitesses de réaction du premier ordre différentes dans les deux cas et conduisant à une élimination accrue des HAP.

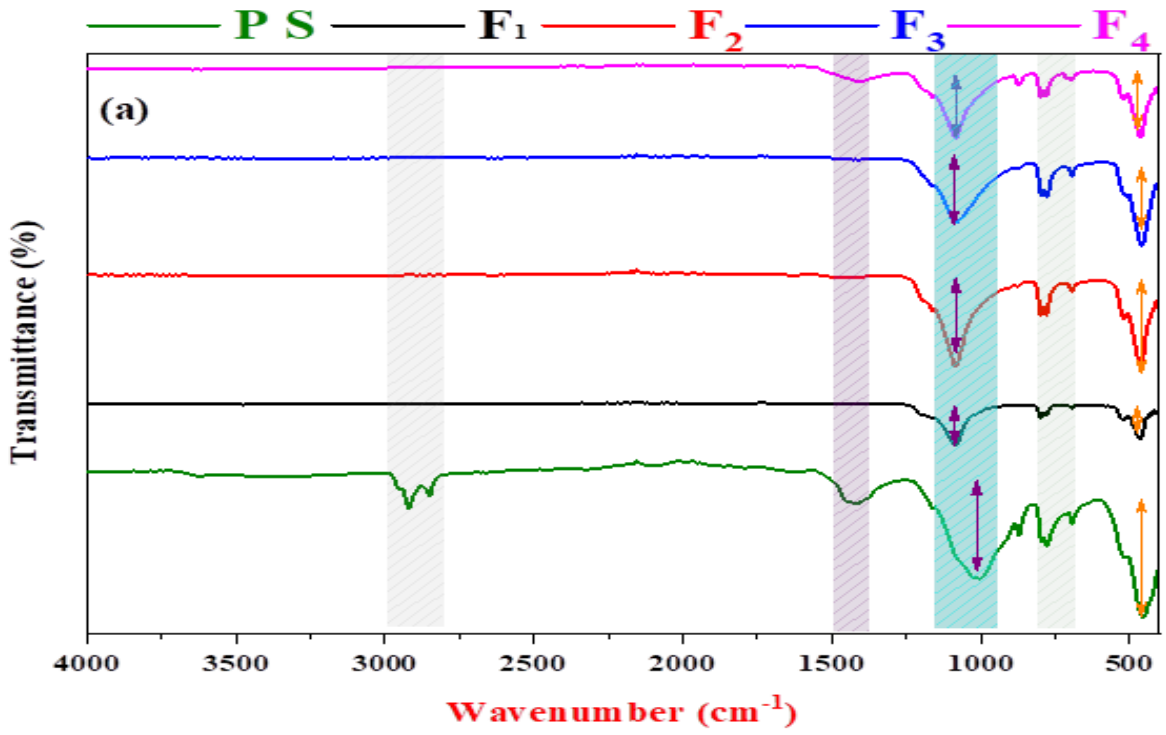
Pour garantir la présence efficace de la catalyse à pH neutre malgré la faible solubilité du Fe(III), les minéraux de fer naturellement présents dans les sols (normalement le fer dans son état oxydé Fe(III)) ont également été utilisés comme catalyseurs au lieu du fer soluble (Fe(II)) [120].

La solubilisation progressive des minéraux de fer natifs permet la décomposition de H_2O_2 et l'oxydation des polluants dans les sols sans ajustement du pH [121,122]. De même, les réactions hétérogènes de Fenton peuvent dégrader efficacement les polluants organiques réfractaires dans les sols, même à des pH neutres [123].

IV.4.5. Impact de l'oxydation Fenton sur le sol traité

La qualité du sol après traitement assure l'efficacité non destructive du procédé de remédiation et lui confère le caractère « procédé durable », permettant ainsi, à la majorité des bio-organismes et végétations de se reproduire dans le sol traité.

Les spectres IR du sol pollué et du sol traité provenant de tous les essais d'oxydation sont illustrés dans la Figure IV.13.



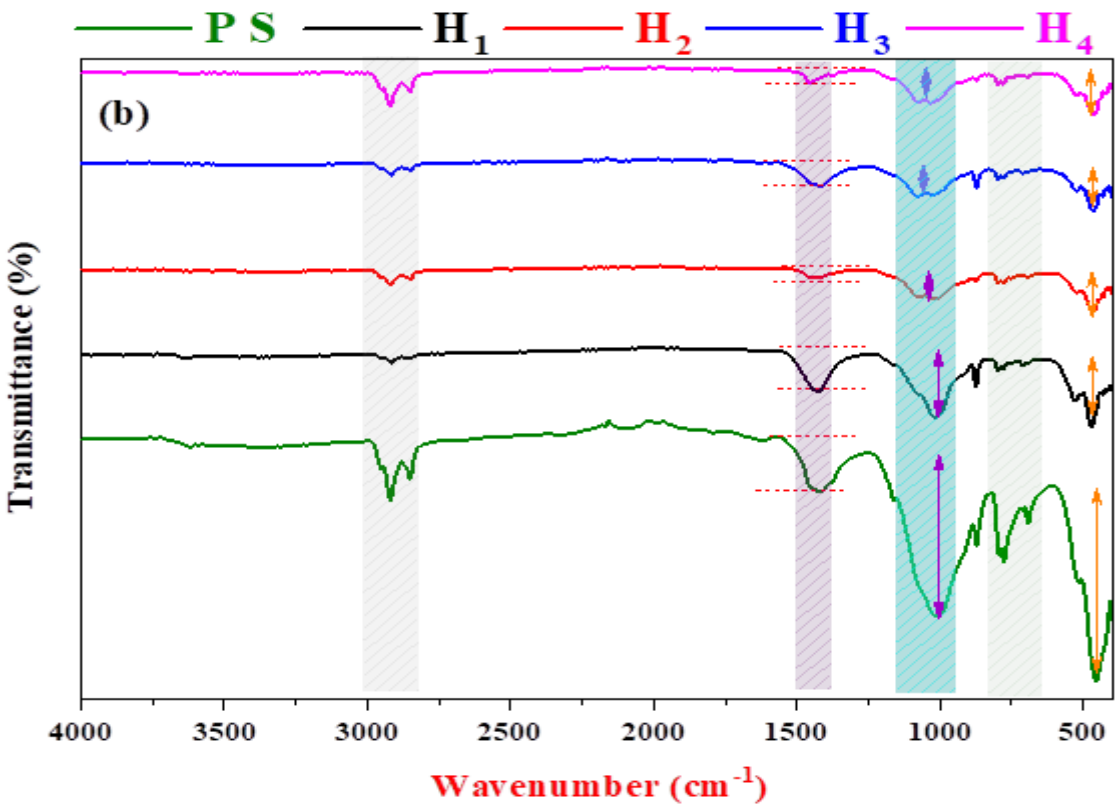


Figure IV.13: Spectre FTIR du sol pollué avant et après traitement par le procédé Fenton (a) et par le peroxyde d'hydrogène (b). (PS : Sol pollué)

Le spectre IR qui donne un aperçu des groupes fonctionnels caractéristiques du sol contaminé par les HAP noté PS, met en évidence la présence de groupes alkyles (-CH2-, =CH2, CH3) provenant de chaînes aliphatiques (vibrations d'étirement) [124]. Ceci est évident dans les bandes très intenses observées dans la région de 2855.14 à 2921.14 cm^{-1}, représentées dans la Figure IV.13 par la couleur grise. En outre, les groupes aromatiques (C=C) présentent des pics à 1420.66 cm^{-1} (couleur violette, et l'existence d'alcènes monosubstitués qui est indiquée à 1009.33 cm^{-1} (représenté par une couleur cyan). En outre, le groupe fonctionnel caractéristique d'un composé de benzène méta-disubstitué est identifiée dans la plage de 691.26 à 797.5 cm^{-1}, représentée par une couleur verte [125,126]. Un examen plus approfondi des pics à différentes concentrations de Fenton utilisé révèle l'absence de la bande du groupe alkyle à 2921.14 cm^{-1}, ainsi que la disparition des pics à 1420.66 cm^{-1}, ce qui confirme l'inexistence de groupes aromatiques [127]. En outre, les pics affichés de 1083.90 à 1085.58 cm^{-1} suggèrent des traces persistantes d'alcènes dans les échantillons traités. Notamment, le groupe fonctionnel d'un composé benzénique méta-disubstitué persiste à 798.93 cm^{-1} [128].

Dans les spectres IR des sols pollués traités avec du peroxyde d'hydrogène (Figure IV.13-b), une ressemblance avec les échantillons traités au Fenton est observée, avec l'absence de la bande du groupe alkyle à 2921.14 cm^{-1} et la disparition des pics à 1420.66 cm^{-1}, indiquant l'inexistence de groupes aromatiques. Des traces d'alcènes sont encore perceptibles dans les pics allant de 1083.75 à 1087.22 cm^{-1}. Le groupe fonctionnel d'un composé benzénique méta-disubstitué est également évident à 798.93 cm^{-1} dans les échantillons traités. Ces résultats élucident le taux d'élimination significatif, attribué à l'oxydation complète des HAP et à l'efficacité de l'oxydant choisi.

La comparaison des spectres IR du sol pollué (PS) et du sol traité avec les deux oxydants souligne l'efficacité presque égale de la dégradation complète des hydrocarbures. Les observations de l'intensité des pics révèlent que le sol F est plus faible que PS, tandis que pour le sol H, elle dépasse PS, ce qui indique probablement la présence de groupes OH organiques. Bien qu'une petite quantité de H_2O_2 suffise pour F_1 et F_2, une plus grande quantité est nécessaire pour H_3 et H_4 afin de réduire l'intensité des pics.

La suggestion d'utiliser une solution concentrée de peroxyde d'hydrogène pour traiter les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) attachés à des liquides en phase non aqueuse trouve son origine dans le développement d'une voie réductrice alternative. Cette voie s'avère efficace pour décomposer les composés organiques qui présentent une résistance aux radicaux hydroxyles.

Pour conclure, on peut dire que le sol traité par oxydation possède toujours une fraction organique non minéralisée et que la probabilité d'une oxydation ou minéralisation complète n'est pas vérifiée.

IV.4.6. Mécanisme proposé de l'oxydation des HAP par peroxyde d'hydrogène et Fenton

Dans des conditions Fenton robustes, le mécanisme global propose l'interaction des HAP adsorbés avec des radicaux hydroxyles (OH^-) présents dans l'eau ou générés par la surface du sol.

Cette interprétation correspond aux résultats expérimentaux, soulignant l'importance de comprendre les processus chimiques sous-jacents pour optimiser l'efficacité de la dégradation des polluants organiques persistants dans les sols contaminés.

Les mécanismes de dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) par le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) seul et le processus Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}) partagent une base commune de formation de radicaux hydroxyles ($OH^{\bullet}$) très réactifs [129].

Lorsque H_2O_2 est utilisé seul, il se décompose spontanément pour générer des $OH^{\bullet}$, qui attaquent les HAP, les décomposant en plus petits fragments. Dans le processus Fenton, l'ajout de

fer (II) (Fe^{2+}) agit comme un catalyseur, favorisant une formation plus efficace de $OH^{\bullet}$. Fe^{2+} réduit H_2O_2, générant des $OH^{\bullet}$ et régénérant Fe^{2+} dans le processus. Les $OH^{\bullet}$ attaquent alors les HAP, entraînant leur dégradation [130].

Les étapes des réactions impliquant la décomposition des HAP par le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) seul par le processus Fenton sont détaillées ci-dessous.

Mécanisme de dégradation des HAP par H_2O_2:

- Décomposition du peroxyde d'hydrogène:

$$H_2O_2 \rightarrow OH^- + OH^{\bullet} \qquad \text{(IV.1)}$$

- Attaque de radicaux hydroxyle ($OH^{\bullet}$) sur HAP :

$$HAP + OH^{\bullet} \rightarrow HAP^{\bullet} + H_2O \qquad \text{(IV.2)}$$

Mécanisme de dégradation des HAP par réactif Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}) :

- Formation des radicaux hydroxyles ($OH^{\bullet}$):

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^{\bullet} \qquad \text{(IV.3)}$$

- Attaque des radicaux hydroxyles sur les HAP :

$$HAP + OH^{\bullet} \rightarrow HAP^{\bullet} + H_2O \qquad \text{(IV.4)}$$

Dans cette étude, on propose le mécanisme pour représenter la dégradation des HAP présents dans le sol dans la Figure IV.14.

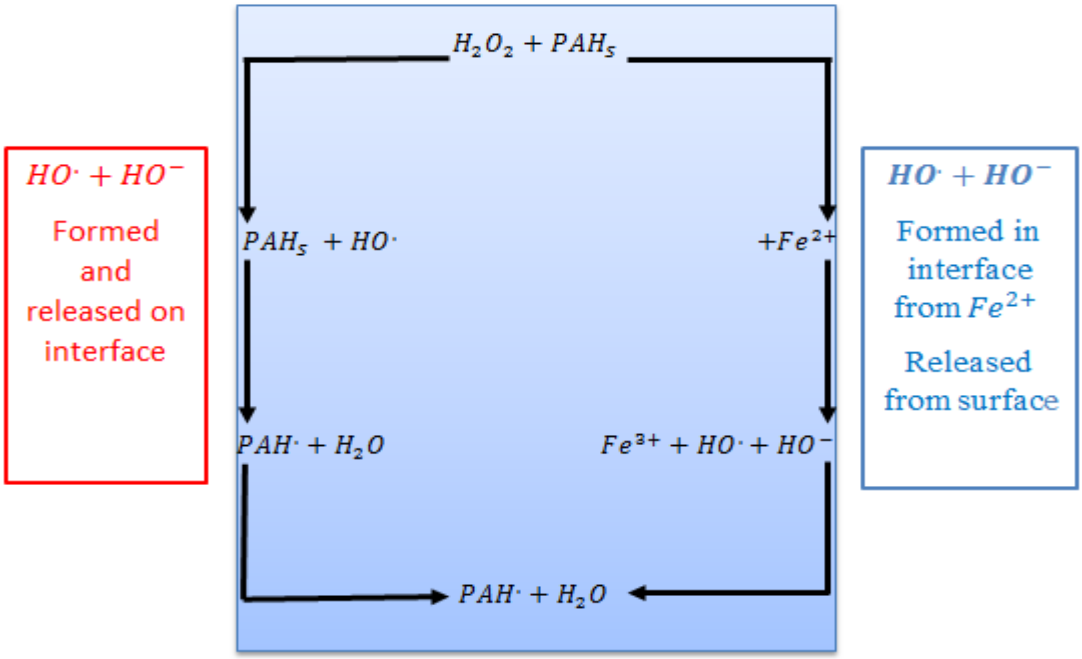


Figure IV.14 : Mécanisme de dégradation des HAP en utilisant H_2O_2 et H_2O_2/Fe^{2+}

Les deux mécanismes impliquent la décomposition des HAP par des radicaux hydroxyles, mais le processus Fenton, avec l'ajout de Fe^{2+}, montre une plus grande efficacité en générant plus de $OH^{\bullet}$ pour accélérer le processus de dégradation [131]. Les sous-produits résultants de l'oxydation des HAP peuvent eux-mêmes réagir avec les radicaux hydroxyles, initiant ainsi une réaction en chaîne provoquant la régénération des ions de Fe^{2+}, par les électrons libérés. Dans ce contexte, la régénération de ces ions de Fe^{2+}, représente une alternative de l'ajout des catalyseurs ferreux. Elle est effectuée selon la réaction suivante :

$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+} \qquad \text{(IV.5)}$$

Le mécanisme proposé souligne l'interaction complexe entre le peroxyde d'hydrogène, l'eau, le HAP, et les ions de fer ajoutés ou provenant du sol, qui conduit à la génération de radicaux hydroxyles (OH^-).

IV.5. Résultats de l'oxydation par peroxone

Les résultats obtenus de l'oxydation des HPT par peroxone (H_2O2/O_3) sont présentés sur les Figures IV.15 et IV.16. Ces figures illustrent l'évolution du % d'élimination des HPT et du pH du mélange réactionnel en fonction du temps.

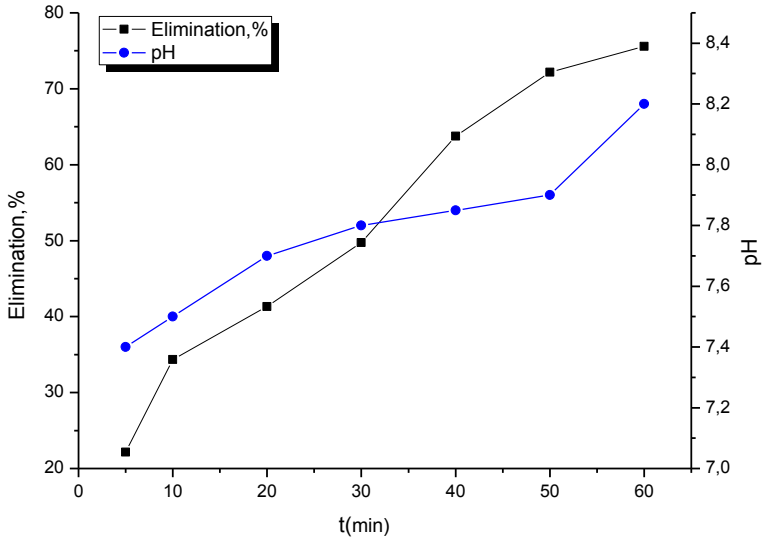


Figure IV.15 : Taux d'élimination des HPT et variation du pH du sol traité avec 1.2 mol/kg de peroxone

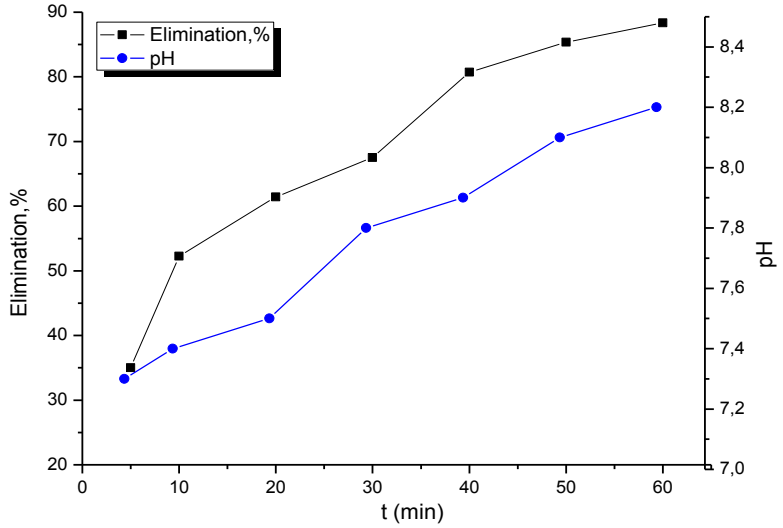


Figure IV.16 : Taux d'élimination des HPT et variation du pH du sol traité avec 6 mol/kg de peroxone.

Les résultats obtenus indiquent qu'avec une teneur de 1.2 et 6 mol/kg, le peroxone montre une grande efficacité pour l'élimination des HPT du sol pollué. Où, une faible concentration de 1.2 mol/kg de peroxone donne un taux d'élimination de 70% après 1 heure de traitement.

Parallèlement, la réaction d'oxydation s'accompagne d'augmentation de pH dans un champ de

7.2 à 8.

Par ailleurs, 90% des HPT sont éliminés par une concentration plus élevée de Peroxone (6 mol/kg). De même, la réaction d'oxydation s'accompagne d'augmentation de pH dans un intervalle de 7.3 à 8.2, comparable avec celui de 1.2 mol/kg (Figure IV.15).

Ainsi, on constate que le peroxone est remarquablement efficace, même aux faibles quantités. Concernant le pH, la similarité constatée pour les deux concentrations de peroxone indique que dans ce cas de traitement par couplage du peroxyde d'hydrogène et de l'ozone, cette augmentation du pH pourrait être attribuée à la libération des radicaux hydroxyles.

Le couplage du peroxyde d'hydrogène et de l'ozone (peroxone) conduit à la production de radicaux hydroxyles $OH^{\bullet}$ selon la réaction suivante :

$$3H_2O_2 + 2O_3 \rightarrow 4O_2 + 2HO^{\bullet} + 2H_2O \qquad \text{(IV.6)}$$

IV.6. Régression par processus gaussien de l'oxydation par peroxyde d'hydrogène et Fenton

Comme indiqué précédemment (Paragraphe III.10), pour obtenir le meilleur modèle, nous avons exploré une gamme variée de fonctions de noyau. Cette exploration s'est ensuite étendue aux fonctions de base, notamment constantes, linéaires, purement quadratiques et nulles. Simultanément, les paramètres - échelle du noyau [sigmaM, sigmaF] et sigma - de chaque fonction noyau ont été ajustés pour obtenir des performances optimales.

IV.6.1. Performances du modèle GPR

Les résultats du meilleur modèle obtenu sont représentés dans le Tableau IV.4, mettant en évidence les valeurs de l'échelle du noyau [sigmaM, sigmaF] et de sigma, le nombre de paramètres, ainsi que les coefficients de corrélation et la RMSE pour chaque phase de l'étude.

Tableau IV.4: Performances du modèle GPR.

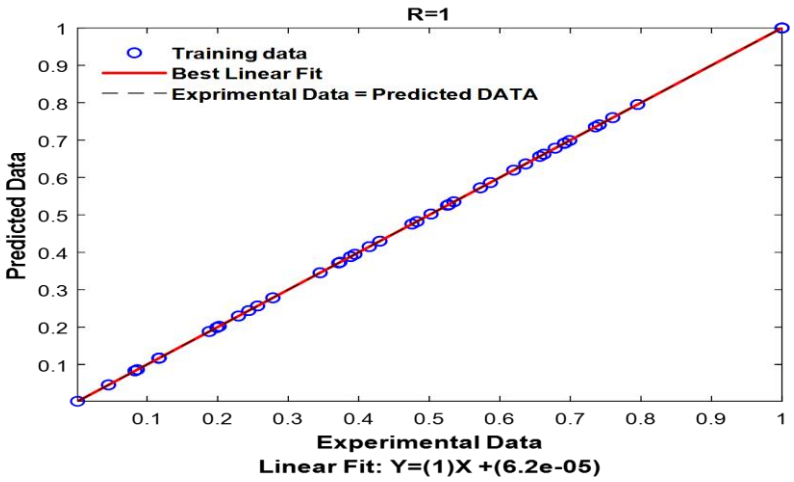
Fonction du noyau	Fonction de base	Échelle des noyaux		Sigma	Quantité	R			RMSE (10^{-3})		
		SigmaM	SigmaF			Train	Val	All	Train	Val	All
ARD-Exponentiel	Constant	18.8299 160.0958 51.8017	0.6258	0.0029	44	1.0000	0.9997	0.9999	0.1392	0.0212	0.1173

Les résultats du Tableau IV.4 démontrent les performances exceptionnelles du modèle à chaque phase d'optimisation. L'utilisation de la fonction noyau ARD-Exponentielle combinée à une fonction de base constante semble être la configuration optimale pour atteindre ces performances élevées. Cette combinaison permet une adaptation flexible aux données tout en assurant une modélisation précise des relations entre les variables d'entrée.

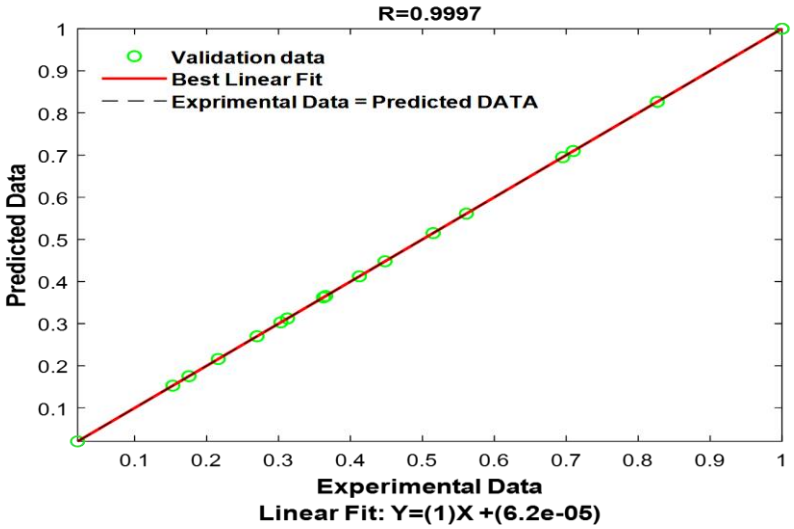
En outre, le coefficient de corrélation (R) atteignant la valeur maximale de 1 pour toutes les phases de calcul, indique une corrélation parfaite entre les valeurs prédites et les valeurs réelles pendant la formation, la validation et pour toutes les données. Cela souligne la capacité du modèle à capturer efficacement les tendances et les relations entre les variables. De même, les valeurs extrêmement faibles de l'erreur quadratique moyenne (RMSE) pour chaque phase, notamment $0.1392\ 10^{-3}$ pour l'entraînement, $0.0212\ 10^{-3}$ pour la validation et $0.1173\ 10^{-3}$ pour toutes les données, dénotent une précision remarquable dans les prédictions du modèle, avec des écarts minimes entre les valeurs prédites et les valeurs réelles.

En ce qui concerne le choix du noyau et des fonctions de base, ces résultats confirment la fiabilité et l'efficacité du modèle optimisé dans la prédiction de la concentration réduite C/C_0, soulignant son application potentielle dans divers domaines de la recherche et de l'industrie.

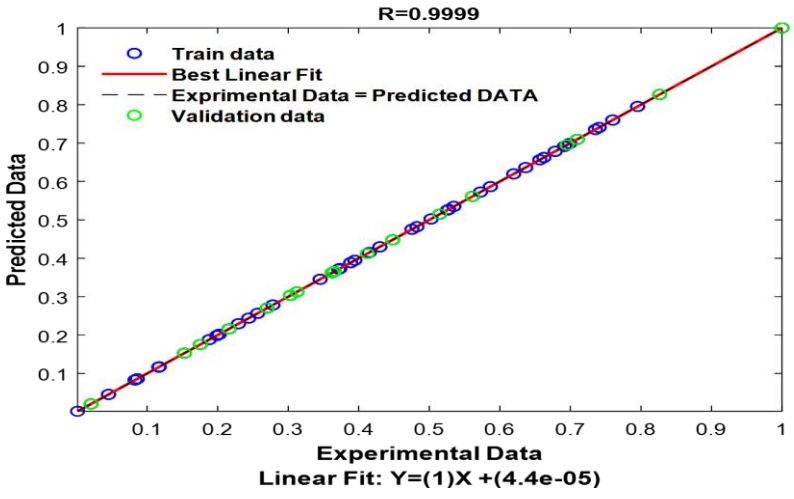
Les résultats obtenus sont présentés visuellement dans la Figure IV.17, qui fournit une reproduction graphique de ces performances. Ainsi, les Figures IV.17-a, IV.17-b et IV.17-c présentent les tracés des valeurs prédites par le modèle GPR en fonction des valeurs expérimentales, pour la phase de formation, la phase de validation et toutes les phases, respectivement.



a



b

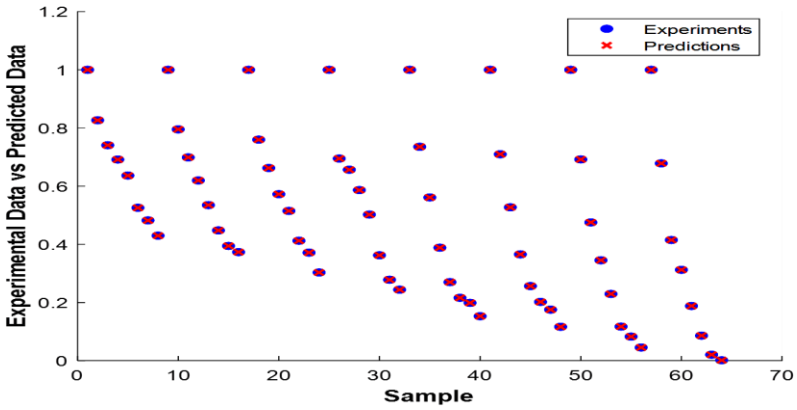


c

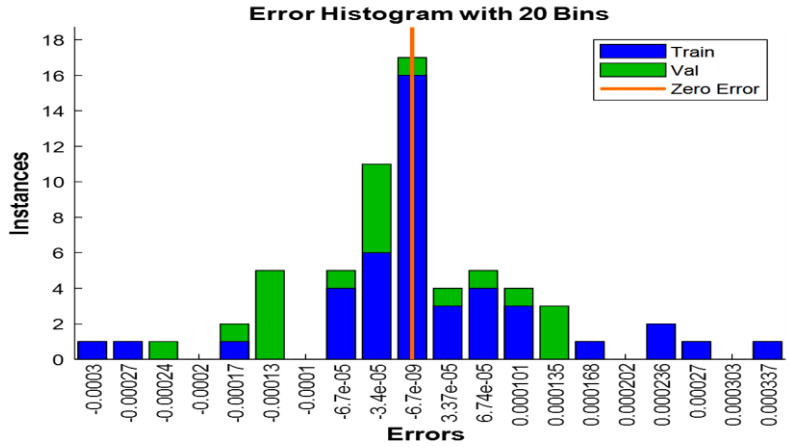
Figure IV.17: Tracés des valeurs prédites par le modèle GPR en fonction des valeurs expérimentales. (a) phase de formation, (b) phase de validation et (c) toutes les phases

IV.6.2. Analyse résiduelle du modèle GPR

Une analyse résiduelle détaillée a été réalisée afin de fournir une validation complète de l'efficacité et de la fiabilité du modèle. Dans un premier temps, les valeurs expérimentales et prédites ont été superposées sur un graphique (Figure IV.18-a), ce qui a permis une comparaison visuelle pour évaluer leur alignement. Cette représentation graphique a facilité l'identification de tout écart au modèle systématique dans les prédictions du modèle au cours des différentes phases [112]. En outre, une deuxième approche analytique a été employée, où un histogramme d'erreur a été construit pour visualiser la distribution des résidus pour chaque phase (Figure IV.18-b). Cette méthode a permis une exploration plus approfondie des écarts entre les valeurs prédites et observées, en mettant en lumière les valeurs aberrantes potentielles ou les zones d'incohérence. En combinant ces techniques, un examen approfondi des performances du modèle a été réalisé, offrant des indications précieuses sur ses capacités prédictives et mettant en évidence les domaines à affiner ou à approfondir.



a



b

Figure IV.18 : Résidus relatifs au modèle GPR établi, (a) les données expérimentales et prédites des échantillons ; (b) Distribution des erreurs par instance.

La Figure IV.18-a montre une cohérence convaincante entre les données expérimentales et les prédictions du modèle, affirmant la robustesse du modèle développé. Cet alignement satisfaisant, valide non seulement la capacité du modèle à capturer fidèlement les nuances complexes de l'ensemble des données, mais atteste également de sa fiabilité à fournir des prédictions précises.

De plus, cet alignement a été accentué par une analyse méticuleuse des erreurs, illustrée par un histogramme (Figure IV.18-b). Il convient de noter le regroupement perceptible des erreurs dans une fourchette remarquablement étroite, confinée dans l'intervalle [-0.0003, 0.0003]. Cet examen nuancé révèle une précision frappante dans les prédictions du modèle, l'écrasante majorité des divergences étant infimes. Une telle précision renforce la résilience et l'aptitude du modèle, en consolidant son applicabilité dans divers domaines.

IV.7. Optimisation et validation des conditions optimales

L'algorithme IGWO s'est révélé être la pierre angulaire de l'optimisation [112,113]. En s'appuyant sur ses capacités d'optimisation robustes, l'algorithme a facilité l'obtention d'une solution optimale (minimisation de C/C_0), qui a ensuite été rigoureusement validée au laboratoire. Après cette validation, un examen approfondi de la précision de la prédiction a eu lieu, impliquant le calcul des erreurs entre les valeurs prédites et expérimentales.

Les paramètres à optimiser dans l'oxydation par le réactif fenton, sont : le temps (variable X1), la dose de H_2O_2 (variable X2) et la dose de Fe^{2+} (variable X3). Ils ont tous été soigneusement optimisés pour prédire la concentration réduite des HAP (C/C_0). Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau IV.5, où l'erreur est donnée par l'Eq.IV.7.

Erreur = (valeurs expérimentale)- (valeurs prédite) (IV7)

Tableau IV.5: Comparaison entre les réponses réelles et prévues dans les conditions optimales.

X_1 = 60. X_2 = 200. et X_3 = 2	
C/C_0 valeurs expérimentales	0.001
C/C_0 valeurs prédites	0
Erreur	0.001

Les résultats obtenus montrent une cohérence remarquable entre les valeurs des concentrations réduites (C/C_0) expérimentales et les prédictions du modèle. Initialement, les mesures expérimentales ont révélé une valeur de 0,001, alors que le modèle avait anticipé une valeur de 0. Bien que cette légère disparité entraîne une erreur de prédiction de 0.001, elle

souligne néanmoins la précision du modèle dans ses prévisions. Cette observation met en lumière l'efficacité et la fiabilité du modèle dans la représentation du phénomène étudié.

IV.8. Interface pour l'optimisation et la prédiction

Pour améliorer les capacités prédictives de notre modèle, une application a été développée sur MATLAB (Figure IV.19). Cette application sert à optimiser la minimisation de C/C_0, un paramètre critique dans notre étude, en utilisant l'algorithme IGWO. Ce processus d'optimisation est fondé sur le modèle robuste créé par le GPR, qui capture avec précision la dynamique sous-jacente du système étudié. En intégrant ces techniques de calcul avancées, notre méthodologie garantit non seulement la précision de nos prédictions, mais fournit également une approche rationalisée pour l'exploration et l'analyse ultérieures dans notre domaine de recherche.

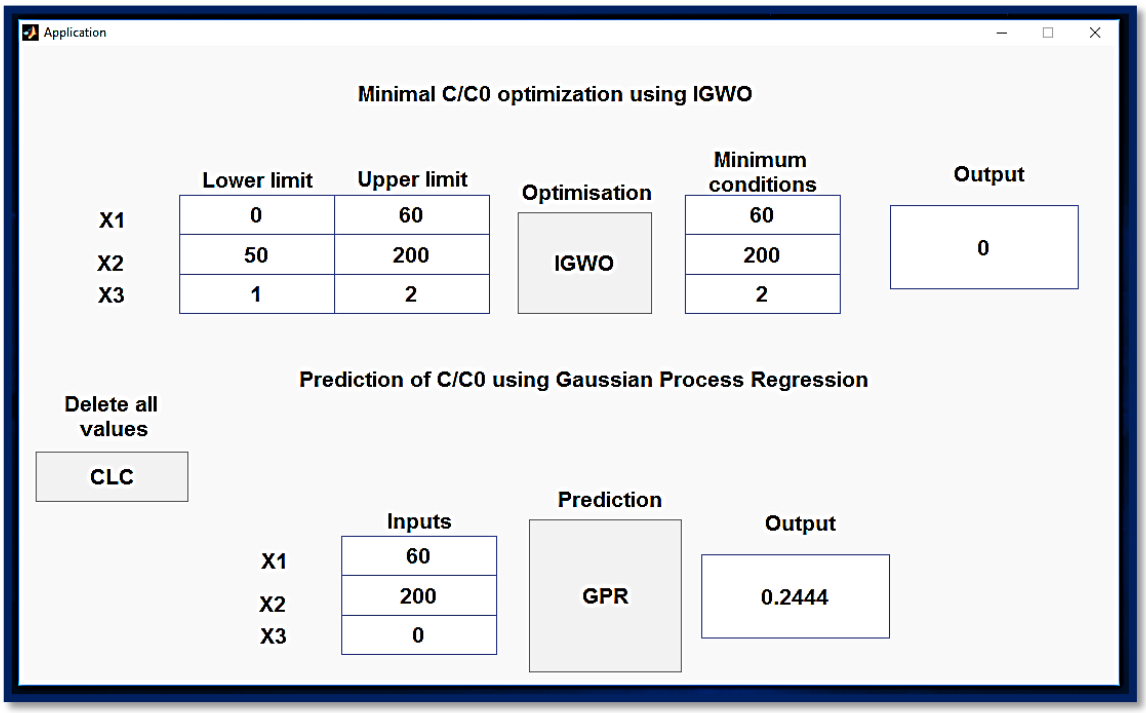


Figure IV.19 : Interface MATLAB pour l'optimisation et la prédiction de C/C_0 en utilisant IGWO et GPR.

IV.9. Conclusion

Cette étude fournit des informations pratiques sur la dégradation des HAP et HPT en utilisant à la fois le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et le processus de Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}), et aussi le peroxone (H_2O_2/O_3). De plus, l'étude numérique de l'oxydation à permet la modélisation de l'oxydation Fenton des HAP.

D'après les résultats, on remarque que la cinétique de l'oxydation des HAP suit mieux le modèle pseudo 1er ordre (R^2 varient de 0.96 à 0.99). Les résultats démontrent aussi un taux d'élimination moyen de 57% à 75.58 % lors de l'utilisation du H_2O_2. Par contre, l'efficacité du processus de Fenton dans la dégradation des HAP est nettement prouvée avec des taux de décomposition allant de 84.7% à 99.9%. Cependant, le Peroxone (H_2O_2/O_3) a montré aussi une grande efficacité pour l'élimination des HPT, avec des taux d'élimination supérieurs à 70% avec des concentrations d'oxydant moyenne.

Les changements de pH pendant l'oxydation affectent de manière significative la dégradation des HAP et HPT, un pH de la réaction dans le voisinage de 7.1 à 8.6 dans le cas des mélanges réactionnels de peroxyde d'hydrogène, de réactif de Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}), et aussi du peroxone (H_2O_2/O_3). Ceci, est dû à l'apparition des radicaux hydroxyles provenant de l'oxydant H_2O_2, et soulignant l'importance de la nature et de la composante du sol.

En outre, l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) confirme l'élimination significative des HAP après le traitement par le peroxyde d'Hydrogène, et le réactif de Fenton, les deux oxydants présentant une efficacité similaire dans la dégradation complète des hydrocarbures.

Les mécanismes de la dégradation des HAP, principalement par la formation de radicaux hydroxyles, mettent en évidence l'efficacité accrue du processus de Fenton facilité par la catalyse au Fe^{2+}. Le mécanisme d'oxydation proposé met en exergue l'interaction entre : le sol, l'oxydant, HAP, et le catalyseur.

Le modèle de régression par processus gaussien (GPR), en particulier en utilisant la fonction de noyau ARD-Exponentiel, prédit avec précision les concentrations réduites (C/C_0), démontrant ainsi une performance acceptable du modèle. L'utilisation de l'algorithme IGWO permet d'optimiser les conditions de réaction (temps, concentrations de l'oxydant et du catalyseur). En outre, la création d'une interface MATLAB offre une application simple pour une optimisation et une prédiction efficaces, répondant aux besoins des chercheurs et des praticiens.

En conclusion, cette approche intégrée présente des voies prometteuses pour l'amélioration des techniques de remédiation des sols contaminés par des HAP. Les efforts de recherche futurs devraient se concentrer sur l'affinement des stratégies d'optimisation et l'exploration de facteurs supplémentaires influençant la cinétique de dégradation des HAP, pour finalement améliorer l'efficacité de la remédiation dans des contextes environnementaux réels.

Conclusion Générale

La remédiation des sols contaminés par des hydrocarbures pétroliers nécessite un procédé efficace comme l'oxydation chimique pour réduire ou arrêter les effets de ces éléments toxiques sur l'environnement. L'objectif de ce travail était d'exploiter numériquement les résultats expérimentaux de l'oxydation chimique d'un sol réellement contaminé par des hydrocarbures pétroliers, afin d'optimiser les conditions opératoires pour un procédé efficace. Cette étude se subdivise en deux parties. Dans la première partie, l'effet du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et le réactif de Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}) sur l'élimination des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) est investiguée expérimentalement et numériquement. Ensuite, dans la deuxième partie, l'efficacité du peroxone qui est un mélange d'Ozone (O_3) avec H_2O_2 a été évaluée expérimentalement pour l'oxydation des hydrocarbures totaux (HPT). Toutes les expériences réalisées ont été menées dans un système batch.

Au cours de notre étude, on a pu déterminer l'efficacité de l'oxydation chimique par le peroxyde d'hydrogène et le réactif Fenton sur la remédiation du sol pollué par des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), et les hydrocarbures pétroliers totaux (HPT).

Les tests réalisés dans ce travail avaient pour but de prévoir la possibilité d'éliminer les HAP et les HPT (matière organique toxique), par le processus d'oxydation qui a été mis en œuvre en utilisant du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et le réactif de Fenton (H_2O_2/ Fe^{2+}), et le peroxone (H_2O_2/O_3). Les résultats obtenus ont été analysés par FT-IR.

Pour l'application de peroxyde d'hydrogène, du réactif Fenton, et du peroxone sur la dégradation des HAP, on a évalué un certain nombre de paramètres, tels que la cinétique de la réaction, les changements de pH de mélange réactionnel pendant l'oxydation et aussi le taux d'élimination des oxydants.

A l'issue de cette étude, les points essentiels suivants ont été recensés :

- L'application du modèle cinétique pour les deux oxydants est pseudo premier ordre avec un coefficient de régression varient de 0.96 à 0.992.
- Un taux d'élimination de 57% à 75.58% a été obtenu lors de l'utilisation du H_2O_2, ce qui démontre l'efficacité du processus de Fenton dans la dégradation des HAP. Ce dernier étant plus efficace, avec des taux de décomposition allant de 84.7% à 99.9%, et pour le peroxone le taux d'élimination à différentes concentration atteint des valeurs variant de 75% à 90% des HPT.

- Un pH de la réaction dans le voisinage de 7.1 à 8.2 dans le cas de mélange réactionnel de peroxyde d'hydrogène, et avec un milieu alcalin de pH 7.3 à 8.6 dans le cas de l'utilisation du réactif de Fenton et aussi de 7.3 à 8.2 dans le cas d'oxydation par le peroxone.
- L'analyse par FTIR a confirmé l'élimination significative des HAP après le traitement, les deux oxydants présentant une efficacité similaire dans la dégradation complète des hydrocarbures.
- L'étude numérique a révélé que le modèle de régression du processus gaussien (GPR), en particulier en utilisant la fonction de noyau ARD-Exponentiel, prédit avec précision les concentrations réduites, démontrant ainsi une performance supérieure des prédictions du modèle. Initialement, les mesures expérimentales ont révélé une valeur de 0.001, alors que le modèle avait anticipé une valeur de 0 avec une erreur de prédiction de 0.001, elle souligne néanmoins la précision du modèle dans ses prévisions, aussi l'utilisation de l'algorithme IGWO permet d'optimiser les conditions de réaction, ce qui se traduit par une forte concordance entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites. En outre, la création d'une interface MATLAB offre une plateforme conviviale pour une optimisation et une prédiction efficaces.

En fin, il faut signaler que cette étude ne peut s'arrêter à ce niveau, mais elle mérite d'être poursuivie, et surtout d'exploiter ces résultats pour enrichir ces recherches dans l'avenir en testant d'autres procédés et oxydants chimiques pour réaliser la remédiation des sols pollués.

Travaux Scientifiques

A/ Publications

1. **Smara Mahdia,** Khalladi Razika, Moulai-Mostefa Nadji, Ibrir Abdellah, Decontamination of soil polluted by hydrocarbons. Materials Today, 49/4 (2021) 1003-1016 (IF.2.4)
2. **Mahdia Smara**, Razika Khalladi, Nadji Moulai-Mostefa, Kamilia Madi, Dorsaf Mansour, Sabrina Lekmine, Ouided Benslama, Hichem Tahraoui, Jie Zhang, Abdeltif Amrane, Efficiency of Hydrogen Peroxide and Fenton Reagent for Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Degradation in Contaminated Soil: Insights from Experimental and Predictive Mode, Processes Journal 12/3 (2024) 621 (IF.3.5)

B/ Congrès & Séminaires

- 1er Séminaire National sur la Chimie Analytique, Matériaux et Substances Naturelles CAMSN2019 , 17 décembre 2019, Université de Blida,
- The 3rd Edition of the the Phd students: Technological innovations for Water Water protection and health, December 21, 2019, Université de Sidi Bel Abbes, Algeria.
- 1erSéminaire National de l'Environnement et des Phénomènes de Transport (SNEPT20), 03-04 Mars 2020, Université de Médéa.
- 1er Congrès National de Valorisation des Substances et Matériaux Naturels, 05 - 06 juin 2021, Université de Tlemcen.
- 1er Séminaire National de Génie des Procédés et Environnement, 03 juin 2021, Université de Mostaganem.
- 2nd International Symposium on Materials Chemistry, 16 - 20 May 2021, Université de Boumerdes.
- st International Conference on Applied Engineering and Natural Sciences, 1-3 November 2021, Konya/Turkey.
- 1st International Seminar on Pollution, Health, Environment and Bio-monitoring SIPSEB'21 December 27-28, 2021, Skikda, Algeria
- 1st International Seminar on Materials Synthesis and Environmental ISMSEM, 6-9 February 2022, University of Kasdi Merbah de Ouaregla, Algeria.
- 1st International Conference on Hydrocarbons, Renewable Energies, Materials and Environment ICHREME'2023, April 29 - 30, 2023, Adrar, Algeria.

Références bibliographiques

[1] Song, X., Xu, Y., Li, G., Zhang, Y., Huang, T., Hu, Z. Isolation, Characterization of Rhodococcus Sp. P14 Capable of Degrading High-Molecular-Weight Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Aliphatic Hydrocarbons. Mar. Pollut. Bull. 2011, 62, 2122–2128.

[2] Gou, Y., Zhao, Q., Yang, S., Wang, H., Qiao, P., Song, Y., Cheng, Y., Li, P. Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and the Response of Indigenous Bacteria in Highly Contaminated Aged Soil after Persulfate Oxidation. Ecotoxicol. Environ. Saf. 2020, 190, 110092.

[3] Li, G., Huang, S., Zhu, N., Yuan, H., Ge, D. Near-Infrared Responsive Upconversion Glass-Ceramic@ BiOBr Heterojunction for Enhanced Photodegradation Performances of Norfloxacin. J. Hazard. Mater. 2021, 403, 123981.

[4] http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/ Quelle technique quel traitement-brgm-v-final.pdf ,2012.

[5] Gou, Y., Yang, S., Cheng, Y., Song, Y., Qiao, P., Li, P., Ma, J. Enhanced Anoxic Biodegradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Aged Soil Pretreated by Hydrogen Peroxide. Chem. Eng. J. 2019, 356, 524–533.

[6] Lemaire, J., Mora, V., Faure, P., Hanna, K., Buès, M., Simonnot, M.-O. Chemical Oxidation Efficiency for Aged, PAH-Contaminated Sites: An Investigation of Limiting Factors. J. Environ. Chem. Eng. 2019, 7, 103061.

[7] Ma, F., Zhang, Q., Wu, B., Peng, C., Li, N., Li, F., Gu, Q. Treatment of PAH-Contaminated Soil Using Cement-Activated Persulfate. Environ. Sci. Pollut. Res. 2018, 25, 887–895.

[8] Tang, L., Zhang, X., Li, Z., Gudda, F.O., Waigi, M.G., Wang, J., Liu, H., Gao, Y. Enhanced PAHs-Contaminated Site Soils Remediation by Mixed Persulfate and Calcium Peroxide. J. Environ. Manag. 2022, 306, 114363.

[9] Li, Y.; Liao, X.; Huling, S.G.; Xue, T.; Liu, Q.; Cao, H.; Lin, Q. The Combined Effects of Surfactant Solubilization and Chemical Oxidation on the Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon from Soil. Sci. Total Environ. 2019, 647, 1106–1112.

[10] Zhou, Z.; Liu, X.; Sun, K.; Lin, C.; Ma, J.; He, M.; Ouyang, W. Persulfate-Based Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Organic-Contaminated Soil Remediation: A Review. Chem. Eng. J. 2019, 372, 836–851.

[11] Zhang, T.; Liu, Y.; Zhong, S.; Zhang, L. AOPs-Based Remediation of Petroleum Hydrocarbons-Contaminated Soils: Efficiency, Influencing Factors and Environmental Impacts. Chemosphere 2020, 246, 125726.

[12] Alekseevich, V.M.; Viktorovich, A.O.; Rinatovich, T.A.; Vladimirovich, B.A.; Failevich, M.I. Study of Chemical Additives for Optimization of Binary Systems Used for Downhole Thermochemical Treatment of Heavy Oil. Processes 2023, 11, 2465

[13] Cheng, M.; Zeng, G.; Huang, D.; Lai, C.; Xu, P.; Zhang, C.; Liu, Y.; Wan, J.; Gong, X.; Zhu, Y. Degradation of Atrazine by a Novel Fenton-like Process and Assessment the Influence on the Treated Soil. J. Hazard. Mater. 2016, 312, 184–191.

[14] Neyens, E.; Baeyens, J. A Review of Classic Fenton's Peroxidation as an Advanced Oxidation Technique. J. Hazard. Mater. 2003, 98, 33–50.

[15] Cheng, M.; Zeng, G.; Huang, D.; Lai, C.; Xu, P.; Zhang, C.; Liu, Y. Hydroxyl Radicals Based Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Remediation of Soils Contaminated with Organic Compounds: A Review. Chem. Eng. J. 2016, 284, 582–598.

[16] Gan, S.; Yap, C.L.; Ng, H.K. Investigation of the Impacts of Ethyl Lactate Based Fenton Treatment on Soil Quality for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)-Contaminated Soils. J. Hazard. Mater. 2013, 262, 691–700.

[17] Bellanger, B.; Huon, S.; Steinmann, P.; Chabaux, F.; Velasquez, F.; Valles, V.; Arn, K.; Clauer, N.; Mariotti, A. Oxic–Anoxic Conditions in the Water Column of a Tropical Freshwater Reservoir (Pena-Larga Dam, NW Venezuela). Appl. Geochem. 2004, 19, 1295–1314.

[18] Yang, K.; Nam, T.; Nam, K.; Kim, Y.-J. Characteristics of Heavy Metal Contamination by Anthropogenic Sources in Artificial Lakes of Urban Environment. KSCE J. Civ. Eng. 2016, 20, 121–128.

[19] Xu, Y.; Che, T.; Li, Y.; Fang, C.; Dai, Z.; Li, H.; Xu, L.; Hu, F. Remediation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Sulfate Radical Advanced Oxidation: Evaluation of Efficiency and Ecological Impact. Ecotoxicol. Environ. Saf. 2021, 223, 112594.

[20] Xia, C.; Liu, Q.; Zhao, L.; Wang, L.; Tang, J. Enhanced Degradation of Petroleum Hydrocarbons in Soil by FeS@ BC Activated Persulfate and Its Mechanism. Sep. Purif. Technol. 2022, 282, 120060.

[21] Ranc, B.; Faure, P.; Croze, V.; Simonnot, M. Selection of Oxidant Doses for in Situ Chemical Oxidation of Soils Contaminated by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A Review. J. Hazard. Mater. 2016, 312, 280–297.

[22] Lemaire, J. Traitement par oxydation chimique de sols de friches industrielles contaminés par des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques, Institut National Polytechnique De Lorraine, France, 2011.

[23] Speight, J.G. The Chemistry and Technology of Petroleum, 5th Edition, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL., 2014.

[24] Jones, K.C., Stratford, J.A., Waterhouse, K.S., Vogt, N.B., 1989. Organic contaminants in welsh soils: Polynuclear aromatic hydrocarbons. Env. Sci. Technol. 1989, 23, 540-550.

[25] Brignon, J.-M. HAP. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France, INERIS, 2006.

[26] Mabey, W.R., Smith, J.H., Podoll, R.T., Johnson, H.L., Mill, T., Chou, T.W., Gates, J., Waight P.I., Jaber, H., Vandenberg, D. Aquatic fate process data for organic priority pollutants. United States Environmental Protection Agency, report 440/4-81-014, section 3.8, 1982, 297-354.

[27] May, W.E., Wasik, S.P., Freeman, D.H. Determination of the solubility behavior of some polycyclic aromatic hydrocarbons in water. Analytical Chemistry, 1978, 50(7), 997-1000.

[28] Sanemasa, I., Araki, M., Deguchi, T., Nagai, H. Solubility measurements of benzene and the alkylbenzenes in water by making use of solute vapor. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1982, 55, 1054-1062.

[29] Hansch, C., Leo, A., Hoekman, D. Xylene. Exploring QSAR hydrophobic, electronic, and steric constants. Washington, DC: American Chemical Society, 1995, 43.

[30] Abdul, S.A., Gibson, T.L., Rai D.N. Statistical correlations for predicting the partition coefficient for nonpolar organic contaminants between aquifer organic carbon and water. Hazard. Waste Hazard. Mater. 1987, 4(3), 211-222.

[31] Verevkin, S.P. Vapor pressure measurements on fluorene and methyl-fluorenes. Fluid Phase Equilibria, 2004, 225, 145–152.

[32] Bonnard, M. Relations Biodisponibilité - Génotoxicité - Ecotoxicité des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans les sols de friches industrielles. Thèse de l'Université Paul Verlaine, Metz, 2009.

[33] Brignon, J.-M. HAP. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France, INERIS, 2006.

[34] Doonaert, B., Pichard, A. Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs). Evaluation de la relation dose-réponse pour des effets cancérigènes : Approche substance parsubstance (facteur d'équivalence toxique - FET) et approche par mélanges, INERIS-DRC, 2003.

[35] Lee, M.L., Novotny, M.V., Bartle, K.D. Analytical chemistry of polycyclic aromatic

compounds. Academic Press, New York, 1981.

[36] Florence, M. Exploration de la biodiversité bactérienne dans un sol pollué par les hydrocarbures : analyse par marquage isotopique du potentiel métabolique et de la dynamique des communautés impliquées dans la dégradation. Thèse de doctorat, Université de Grenoble, France, 2011.

[37] Johnson, E.S., Langård, S., Lin, Y.S. A critique of benzene exposure in the general population. Sci. Total Environ. 2007, 374, 183–198.

[38] Lan, Q., Zhang, L., Li, G., Vermeulen, R., Weinberg, R.S., Dosemeci, M., Rappaport, S.M., Shen, M., Alter, B.P., Wu, Y., Kopp, W., Waidyanatha, S., Rabkin, C., Guo, W., Chanock, S., Hayes, R.B., Linet, M., Kim, S., Yin, S., Rothman, N., Smith, M. T. Hematotoxicity in workers exposed to low levels of benzene. Science 2004, 306(5702), 1774–1776.

[39] Maltoni, C., Ciliberti, A., Cotti, G., Conti, B., Belpoggi, F. Benzene, an experimental multipotential carcinogen: results of the long-term bioassays performed at the Bologna Institute of Oncology. Environ. Health Persp. 1989, 82, 109-124.

[40] Ambaye, T.G., Chebbi, A., Formicola, F., Prasad, S., Gomez, F.H., Franzetti, A., Vaccari, M. Remediation of soil polluted with petroleum hydrocarbons and its reuse for agriculture: Recent progress, challenges, and perspectives, Chemosphere, 2022, 293, 133572.

[41] Youngblood, W.W., Blumer, M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment:homologous series in soils and recent marine sediments. Geochimica Cosmochimica Acta 1975, 39, 1303-1314.

[42] Wilcke, W. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil - A review. J. Plant Nut. Soil Sci. 2000, 163, 229-248.

[43] Michel, J. Transport d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et de métaux dans les sols non saturés. Thèse INPL, Nancy, 2009.

[44] Tankari Dan-Badjo, A., Ducoilombier-Crépineau, C., Soligot, C., Feidt, C., Rychen, G. Deposition of platinum group elements and polycyclic aromatic hydrocarbons on ryegrass exposed to vehicular traffic. Agronomy for Sustainable Development 2007, 27, 261-266.

[45] Lee, L.S.C., Rao, P.S., Okuda, I. Equilibrium partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons from coal tar into water. Environ. Sci. Technol. 1982, 26,2110-2115.

[46] Benhabib, K. Transport dans les sols de cokerie de HAP issus de particules de groudron de houille. Thèse INPL, Nancy, 2005.

[47] Benhabib, K., Faure, P., Sardin, M., Simonnot, M.O. Characteristics of a solid coal tar sampled from a contaminated soil and of the organics transferred into water. Fuel 2010, 89, 352-359.

[48] Benhabib, K., Simonnot, M.O., Sardin, M. PAHs and organic matter partitioning and mass transfer from coal tar particles to water. Environ. Sci. Technol. 2006, 40, 6038-6043.

[49] Duchaufour, P. Pédologie. Tome I. Pédogenèse et Classification. Masson, Paris, 1983.

[50] Colin, F. Pollution localisée des sols et des sous-sols par les hydrocarbures et les solvants chlorés. Tec & Doc Lavoisier, Paris, 1999.

[51] Calvet, R. Le Sol. Propriétés et fonctions. Tome 1 : Constitution et structure, phénomènes aux interfaces, France Agricole, Ed. Dunod, Paris, 2003a.

[52] Barnier, C. Disponibilité des HAP dans les sols de friches industrielles et influence des conditions rhizosphériques. Thèse INPL, Nancy, 2009.

[53] Jánská, M., Hajšlová, J., Tomaniová, M., Kocourek, V., Vavrova, M. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Fruits and Vegetables Grown in the Czech Republic. Bull. Environ. Contamin. Toxicol. 2006, 77, 492–499.

[54] Pascal, M., Fokou, M. Biorémédiation augmentée de sols contaminés aux hydrocarbures lourds par ajout de substrats organiques. Ecole de Technologie Supérieure, U niversité du Québec, 2017.

[55] Dorine, D. Contamination atmosphérique par les hydrocarbures aromatiques polycycliques : toxicité et devenir du phénanthrène dans des systèmes sol- plantemicroorganisme. Thése de Doctorat, Université de Franche-Comté, France, 2011.

[56] Li, Y.T., Li, F.B., Chen, J.J., Yang, G.Y., Wan, H.F., Zhang, T.B., Zeng, X.D., Liu, J.M. The concentrations, distribution and sources of PAHs in agricultural soils and vegetables from Shunde (Guangdong, China). Environ. Monit. Assess. 2008, 139, 61–76.

[57] Wilcke, W., Lilienfein, J., Lima, S.C., Zech, W. Contamination of highly weathered urban soils in Uberlândia, Brazil. J. Plant Nut. Soil Sci. 1999, 162, 539-548.

[58] Posada-Baquero, R., Ortega-Calvo, J.J. Recalcitrance of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil contributes to background pollution. Environ. Pollut. 2011, 159, 3692-3699.

[59] Cottin, C.N., Merlin, G. Study of pyrene biodegradation capacity in two types of solid media. Sci. Total Environ. 2007, 380, 116-123.

[60] Prenafeta-Boldú, F.X., Vervoort, J., Grotenhuis J.T.C., van Groenestijn, J.W. Substrate Interactions during the Biodegradation of Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and Xylene (BTEX) Hydrocarbons by the Fungus Cladophialophora sp. Strain T1. Appl. Environ. Microbiol. 2002, 68, 2660-2665.

[61] Mazzeo, C.D.E., Levy, C.E., de Franceschi de Angelis, D., Marin-Morales, M.A. BTEX biodegradation by bacteria from effluents of petroleum refinery. Sci. Total Environ. 2010, 408, 4334- 4340.

[62] Johnsen, A.R., Wick, L.Y., Harms, H., Principles of microbial PAH-degradation in soil.

Environ. Pollut. 2005, 133, 71-84.

[63] INRS FT 204, 2007. Fiche toxicologique, Naphtalène

[64] Purcaro, G., Moret, S., Conte, L.S. Overview on polycyclic aromatic hydrocarbons: Occurrence, legislation and innovative determination in foods. Talanta 2013, 105, 292-305.

[65] Van Schooten, F.J., Jongeneelen, F.J., Hillebrand, M.J. Polycyclic aromatic hydrocarbon-DNA adducts in white blood cell DNA and 1-hydroxypyrene in the urine from aluminum workers: relation with job category and synergistic effect of smoking. Cancer Epidemiology, Biomarkers & Prevention 1995, 4, 69-77.

[66] Kim, K.H., Jahan, S.A., Kabir, E., Brown, R.J.C., 2013. A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. Environ. Int. 60, 71-80.

[67] IARC. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans: Some Industrial Chemicals. World Health Organization, 77, 2000.

[68] Johnson, E.S., Langård, S., Lin, Y.S. A critique of benzene exposure in the general population. Sci. Total Environ. 2007, 374, 183–198.

[69] Lan, Q., Zhang, L., Li, G., Vermeulen, R., Weinberg, R.S., Dosemeci, M., Rappaport, S.M., Shen, M., Alter, B.P., Wu, Y., Kopp, W., Waidyanatha, S., Rabkin, C., Guo, W., Chanock, S., Hayes, R.B., Linet, M., Kim, S., Yin, S., Rothman, N., Smith, M. T. Hematotoxicity in workers exposed to low levels of benzene. Science 2004, 306/5702, 1774–1776.

[70] Kandecasteele, B. Traitements biologiques des sols. Techniques de l'ingénieur, Traité Environnement, 1999, G 2 620 : 1- 6 .

[71] Ambaye, T.G., Chebbi, A., Formicola, F., Prasad, S., Gomez, F.H., Franzetti, A., Vaccari, M. Remediation of soil polluted with petroleum hydrocarbons and its reuse for agriculture: Recent progress, challenges, and perspectives, Chemosphere, 2022, 293, 133572.

[72] Colin F. Pollution localisée des sols et des sous –sols par les hydrocarbures et par les solvants chlorés, Académie des sciences, rapport n°44, Ed. Tec & Doc, 417, 2000.

[73] BRGM/RP-58609-FR**.** Rapport Final : Quelles techniques pour quels traitements - Analyse coûts –bénéfice, 2010.

[74] Innocent C.O., Aziz A., Auwalu H., Fauziah S.H. Remediation of soil and water contaminated with petroleum hydrocarbon: A review, Environmental Technology & Innov. 2020, 17, 100526.

[75] Xu, J., Wang, J., Wang, C., Li, L., Zhang, S. Effective oxidation of crude oil in soils by consuming less hydroxyl radical with target iron, Chem. Eng. J. 2020, 380, 122414.

[76] 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.

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

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

[79] Ritoré, E., Morillo, J., Arnaiz, C., Coquelet, B., Usero, J. Chemical oxidation of hydrocarbon-contaminated soil:oxidant comparison study and soil influencing factors, Environ. Eng. Res. 2023, 28(6), 220610.

[80] ESCTP, 1999. Technology status review: in situ oxidation. ThermoRetec Consulting Corporation, HydroGeoLogic, Inc. and Coleman Research Corporation – Energy & Environmental Group.

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

[82] 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, pp. 287-308.

[83] Solvay, 2001. Hydrogen Peroxide Soil & Groundwater Remediation. SolvayInterox.

[84] Kumar, M., Bolan, N.S., Hoang, S.A., Sawarkar, A.D., Jasemizad, T., Gao, B., Keerthanan, S., Padhye, L.P., Singh, L., Kumar, S., Vithanage, M., Li, Y., Zhang, M., Kirkham, M.B., Vinu, A., Rinklebe, J. Remediation of soils and sediments polluted with polycyclic aromatic hydrocarbons: To immobilize, mobilize, or degrade, J. Hazard. Mater. 2021, 420, 126534.

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

[86] Schmidt, J.T., Ahmad, M., Teel, A.L., Watts, R.J., 2011. Hydrogen peroxide stabilization in one-dimensional flow columns. Journal of Contaminant Hydrology126, 1-7.

[87] Chen, G., Hoag, G.E., Chedda, P., Nadim, F., Woody, B.A., Dobbs, G.M., 2001. The mechanism and applicability of in situ oxidation of trichloroethylene with Fenton's reagent. Journal of Hazardous Materials 87, 171-186.

[88] Huling, S.G., Arnold, R.G., Sierka, R.A., Miller, M.R., 1998. Measurement of hydroxyl radical activity in a soil slurry using the spin trap -(4-pyridyl-1-oxide)-N-tert-butylnitrone. Environmental Science and Technology 32, 3436-3441.

[89] Huling, S.G., Arnold, R.G., Sierka, R.A., Miller, M.R., 2001. Influence of peat on Fenton oxidation. Water Research 35, 1687-1694.

[90] 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.

[91] C. Tiberg, J. Kumpiene, J.P. Gustafsson, A. Marsz, I. Persson, M. Mench, D.B. Klej. Applied Geochemistry, 2016, 67, 144-152.

[92] J.C. Yoo, C. Lee, J.S. Lee, K. Baek. Journal of Environmental Management, (2016) in press

[93] Kang, N., Hua, I., 2005. Enhanced chemical oxidation of aromatic hydrocarbons in soil systems. Chemosphere 61, 909-922.

[94] 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.

[95] Zhang, Y. Modified grey wolf optimization algorithm for global optimization problems. J. Univ. Shanghai Sci. Techol. 2021, 43, 73–82.

[96] Grandel, S., Dahmke, A., 2005. Partial source treatment by in-situ technologies - a review of limits, advantages and challenges. Reactive Transport in Soil and Groundwater, 279-295.

[97] Girard M et al, (2005). walter C, Remy C, Bertherlin, Morel, sols et environnement, Exercices et études de cas, Dunod, pp. 799.

[98] Yangling L.F. Study on the Mechanism and Kinetics of O_3/H_2O_2 Advanced Oxidation Reaction. Vocational and Technical College, Yangling, Shaanxi, China, 2022, 712100.

[99] Zhou, M., Li, Q., Wang, X., Huang, Q., Cang, L. (2022) Electrokinetic combined peroxymonosulfate (PMS) remediation of PAH contaminated soil under different enhance methods.

[100] Chhaya V. Rekhate, J.K. Srivastava (2020). Recent advances in ozone-based advanced oxidation processes for treatment of wastewater- A review. Chemical Engineering Department, Ujjain Engineering College, Ujjain, India.

[101] Donatella, C., Marianna, C., Giuseppina, M., Salvatore, M., Ignazio, M.M. (2021). Effect of site-specific conditions and operating parameters on the removal efficiency of petroleumoriginatingpollutants by using ozonation: a review.

[102] Han, Z., Li, S., Yue, Y., Tian, Y., Wang, S., Qin, Z., Ji, L., Han, D., Jiao, W. (2020). Enhancing remediation of PAH-contaminated soil through coupling electrical resistance heating using $Na_2S_2O_8$.

[103] He, Y., Hu, X., Jiang, J., Zhang, J., Liu, F. (2022) Assainissement des sols industriels contaminés par les HAP par l'acide hypochloreux : performance et mécanismes. Royal Society of Chemistry 10825–10834.

[104] Ouriache, H., Arrar, J., Namane, A., Bentahar, F. Treatment of Petroleum Hydrocarbons Contaminated Soil by Fenton like Oxidation. Chemosphere 2019, 232, 377–386.

[105] Satilmis, I., Schrader, W. Studying the Fenton Treatment of Polycyclic Aromatic Compounds in a Highly Contaminated Soil with Different Modifiers by High Resolution Mass Spectrometry. J. Hazard. Mater. Adv. 2022, 8, 100200.

[106] Fernandez, Checa-Santos, A, Romero, C., Dominguez, M. Application of Chelating Agents to Enhance Fenton Process in Soil Remediation: A Review. Catalysts 2021, 11, 722.

[107] Mechati, S.; Zamouche, M.; Tahraoui, H.; Filali, O.; Mazouz, S.; Bouledjemer, I.N.E.; Toumi, S.; Triki, Z.; Amrane, A.; Kebir, M. Modeling and Optimization of Hybrid Fenton and Ultrasound Process for Crystal Violet Degradation Using AI Techniques. Water 2023, 15, 4274.

[108] Tahraoui, H.; Belhadj, A.-E.; Triki, Z.; Boudellal, N.R.; Seder, S.; Amrane, A.; Zhang, J.; Moula, N.; Tifoura, A.; Ferhat, R. Mixed Coagulant-Flocculant Optimization for Pharmaceutical Effluent Pretreatment Using Response Surface Methodology and Gaussian Process Regression. Process Saf. Environ. Prot. 2023, 169, 909–927.

[109] Tahraoui. H., Belhadj A.E., Amrane A., Houssein E.H. Predicting the concentration of sulfate using machine learning methods, Earth Sci. Inform. 2022, 15, 1023–1044.

[110] Hamri, N. et al. Enhanced Adsorption Capacity of Methylene Blue Dye onto Kaolin through Acid Treatment: Batch Adsorption and Machine Learning Studies, Water (Basel) 2024, 243, doi: 10.3390/w16020243.

[111] Bouchelkia, N, Tahraoui, H., Amrane, A., Belkacemi, H., Bollinger, J.C., Bouzaza, A., Zoukel, A., Zhang, J., Mouni, L. Jujube stones based highly efficient activated carbon for methylene blue adsorption: Kinetics and isotherms modeling, thermodynamics and mechanism study, optimization via response surface methodology and machine learning approaches, Process Saf. Environ. Prot. 2023, 170, 513–535.

[112] Tahraoui, H., Toumi, S., Hassein-Bey, A.H., Bousselma, A., Sid, A.N.E.H., Belhadj, A.E., Triki, Z., Kebir, M., Amrane, A., Zhang, J. Advancing Water Quality Research: K-Nearest Neighbor Coupled with the Improved Grey Wolf Optimizer Algorithm Model Unveils New Possibilities for Dry Residue Prediction. Water 2023, 15, 2631.

[113] Zamouche, M., Chermat, M., Kermiche, Z., Tahraoui, H., Kebir, M., Bollinger, J.C., Amrane, A., Mouni, L. Predictive Model Based on K-Nearest Neighbor Coupled with the Gray Wolf Optimizer Algorithm (KNN_GWO) for Estimating the Amount of Phenol Adsorption on Powdered Activated Carbon. Water 2023, 15, 493.

[114] Zhang, Y and Zhou, M. A critical review of the application of chelating agents to enable Fenton and Fenton-like reactions at high pH values," J Hazard Mater. 2019, 362, 436–450.

[115] Aleboyeh, A., Aleboyeh, H., Moussa, Y. Critical" Effect of Hydrogen Peroxide in Photochemical Oxidative Decolorization of Dyes: Acid Orange 8, Acid Blue 74 and Methyl Orange. Dye. Pigment. 2003, 57, 67–75.

[116] Usman, M., Hanna, K. Haderlein, S. Fenton oxidation to remediate PAHs in contaminated soils: A critical review of major limitations and counter-strategies, Science of The Total Environment, 2016, 569–570, 179–190.

[117] Changyin, Z., Fengxiao, Z., Fuwang, W., Juan, G., Guangping, F., Dongmei, Z., Guodong, F. Comparison of Persulfate Activation and Fenton Reaction in Remediating an Organophosphorus Pesticides-Polluted Soil. Pedosphere 2017, 27, 465–474.

[118] Lemaire, J., Laurent, F., Leyval, C., Schwartz, C., Buès, M., Simonnot, M.O. PAH Oxidation in Aged and Spiked Soils Investigated by Column Experiments. Chemosphere 2013, 91, 406–414.

[119] Lemaire, J., Buès, M., Kabeche, T., Hanna, K., Simonnot, M.O. Oxidant Selection to Treat an Aged PAH Contaminated Soil by in Situ Chemical Oxidation. J. Environ. Chem. Eng. 2013, 1, 1261–1268.

[120] Watts, R.J., Stanton, P.C., Howsawkeng, J., Teel, A.L., 2002. Mineralization of a sorbed polycyclic aromatic hydrocarbon in two soils using catalyzed hydrogen peroxide. Water Research 36, 4283-4292

[121] Vicente, F., Rosas, J., Santos, A., Romero, A. Improvement Soil Remediation by Using Stabilizers and Chelating Agents in a Fenton-like Process. Chem. Eng. J. 2011, 172, 689–697.

[122] Jung, Y.S., Lim, W.T., Park, J., Kim, Y. Effect of pH on Fenton and Fenton-like Oxidation. Environ. Technol. 2009, 30, 183–190.

[123] Pignatello, J.J., Oliveros, E., MacKay, A. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 2006, 36, 1–84.

[124] Sandford, S.A., Bernstein, M.P., Materese, C.K. The Infrared Spectra of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Excess Peripheral H Atoms (Hn-PAHs) and Their Relation to the 3.4 and 6.9 Mm PAH Emission Features. Astrophys. J. Suppl. Ser. 2013, 205, 8.

[125] Maurya, A., Singh, R., Rastogi, S. Study of Vibrational Spectra of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Phenyl Side Group. J. Mol. Spectrosc. 2023, 391, 111720.

[126] Obinaju, B.E., Martin, F.L. ATR-FTIR Spectroscopy Reveals Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Contamination despite Relatively Pristine Site Characteristics: Results of a Field Study in the Niger Delta. Environ. Int. 2016, 89, 93–101

[127] Langhoff, S.R., Bauschlicher, C.W., Hudgins, D.M., Sandford, S.A., Allamandola, L.J. Infrared Spectra of Substituted Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. J. Phys. Chem. A 1998, 102, 1632–1646.

[128] Karavoltsos, S., Sakellari, A., Bakeas, E., Bekiaris, G., Plavšić, M., Proestos, C., Zinelis, S., Koukoulakis, K., Diakos, I., Dassenakis, M. Trace Elements, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Mineral Composition, and FT-IR Characterization of Unrefined Sea and Rock Salts: Environmental Interactions. Environ. Sci. Pollut. Res. 2020, 27, 10857–10868

[129] Tian, H., Li, C., Wang, Z., Zhao, S., Xu, Y., Wang, S. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Degradation Mechanisms in Methods Using Activated Persulfate: Radical and Non-Radical Pathways. Chem. Eng. J. 2023, 473, 145319.

[130] Wang, J., Zhang, X., Zhou, X., Waigi, M.G., Gudda, F.O., Zhang, C., Ling, W. Promoted Oxidation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils by Dual Persulfate/Calcium Peroxide System. Sci. Total Environ. 2021, 758, 143680.

[131] Lin, M., Ning, X., An, T., Zhang, J., Chen, C., Ke, Y., Wang, Y., Zhang, Y., Sun, J., Liu, J. Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Textile Dyeing Sludge with Ultrasound and Fenton Processes: Effect of System Parameters and Synergistic Effect Study. J. Hazard. Mater. 2016, 307, 7–16.

Annexes

- **Limites de détection selon :** les normes canadiennes d'audit environnemental (CSA Z751-01) , celles proposées par le Conseil canadien des Ministres de l'Environnement (CCME)2010

		Eau :communauté		Eau :vie aquatique		Eau :agriculture		Sol			
				Eau douce	Marin	Irrigation	Bétail	Agriculture	Résidentiel / Parc	Commercial	Industriel
		(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
Hydrocarburesaromatiquesmonocycliques (HAM)											
Benzène		**5**		**370**	**110**			**0**	**1**	**5**	**5**
Toluène			**<24**	**2,0**	**215**		**24**	**0,1**	**0,8**	**0,8**	**0,8**
Éthylbenzène			**<2,4**	**90**	**25**		**2,4**	**0,1**	**1,2**	**20**	**20**
Xylènes			**<300**					**0,1**	**1**	**17**	**20**
Styrène				**72**							
Hydrocarbures pétroliers totaux(HPT)											
F-1	**C6-C10**							**700 - 800**	**700 - 800**	**700 - 800**	**700 - 800**
F-2	**>C10-C16**							**1 000**	**1 000**	**1 000**	**1 000**
F-3	**>C16-C34**							**2500 -**	**2500 -**	**3500 - 5000**	**3500 - 5000**
F-4	**>C34**							**10 000**	**10 000**	**10 000**	**10 000**
HPC10-C50 (Québec)				**3 500**				**300**	**700**	**3 500**	**3 500**
Biphénylespolychlorés (BPC)											
Biphénylespolychlorés(BPC)		**0,5**		**0,001**	**0,010**			**0,5**	**1,3**	**33**	**33**

- **Etablissement de la courbe d'étalonnage du polluants (HAP)**

C_0=1.2g/L , λ_{max}=278nm

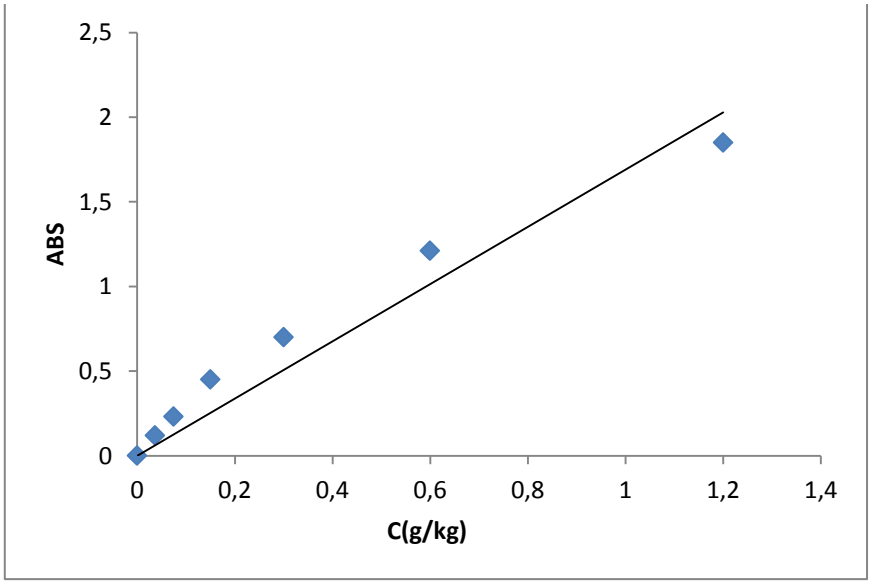


Figure A1 : Courbe d'étalonnage des HAP

Coefficient de détermination égal à 0.991

ABS = 1.6906.C

Tableau A.1: Conditions de l'oxydation par peroxyde d'hydrogène et réactif Fenton

Essais		Oxydant	Dose Oxydant [mmol/échantillon]	Concentration d'Oxydant [M]	Volume de solution Oxydante [ml]	Le volume d'Eau Distillé [ml]
H_2O_2	H 1	H_2O_2	25	5	5	95
	H 2		50		10	90
	H 3		100		20	80
	H 4		200		40	60
Fenton	F50:1	H_2O_2	50	5	10	88
		Fe^{2+}	1	0,5	2	
	$F_{50:2}$	H_2O_2	50	5	10	86
		Fe^{2+}	2	0,5	4	
	$F_{100:1}$	H_2O_2	100	5	20	78
		Fe^{2+}	1	0,5	2	
	$F_{100:2}$	H_2O_2	100	5	20	76
		Fe^{2+}	2	0,5	4	

Tableau A.2: Propriétés du sol étudié.

Texture	pH	Conductivité électrique (mS/m)	Matière organique (%)	Humidité	Densité (g/cm^3)
Sable 40% Limon 48% Argile 12%	7,05	8,06	6,0	0,12	2,60

Tableau A.3: Composition du sol pollué.

	Éléments	Concentration (mg/kg Sol)	Éléments	Concentration (mg/kg Sol)
BTEX	Benzène	<0,01		
	Éthylbenzène	<0,01		
	Styrène	<0,01		
	Toluène	0,001		
	Xylène	0,001		
	BTEX totaux	**0,005**		
HAP	Naphtalène	27.12	Crysène	16,00
	Acénaphtylène	3,56	Benzo(a)anthracène	98,20
	Acétnaphtène	91.22	Benzo(b)fluoranthène	102,60
	Fluorène	98.06	Benzo(k)fluoranthène	31,00
	Phénanthrène	250.03	Benzo(a)pyrène	44,37
	Anthracène	44,67	Dibenzo(a,h)anthracène	11,20
	Fluoranthène	182,67	Benzo(g,h,i)pérylène	32,30
	Pyrène	139,80	Indéno(1,2,3-cd)pyrène	27,20
		Total	**1200**	
HPT	Indice hydrocarbure C10-	160	Hydrocarbures >C21-C34	110
	Hydrocarbures >C10-C12	<20	Hydrocarbures >C34-C40	<20
	Hydrocarbures >C12-C16	<20	Somme Hydrocarbures>C10-C16	-/-
	Hydrocarbures >C16-C21	<20	SommeHydrocarbures>C16-C34	110
		Total	**460**	

Tableau A .4: Paramètres de régression des cinétiques de la réaction d'oxydation

	1er ordre		2ème ordre			1er ordre		2ème ordre	
	R^2	K(min^{-1})	R^2	K(L/mol·min)		R^2	K (min^{-1})	R^2	K(L/mol·min)
H1	0,96	0,013	0,97	0,017	F1	0,98	0,039	0,97	0,069
H2	0,98	0,017	0,95	0,025	F2	0,98	0,043	0,94	0,077
H3	0,96	0,019	0,96	0,03	F3	0,99	0,055	0,95	0,097
H4	0,98	0,023	0,92	0,035	F4	0,96	0,066	0,80	0,118

Tableau A.5: Performances du modèle GPR

Fonction du noyau	Fonction de base	Échelle des noyaux		Sigma	Quantite	R			RMSE (10^{-3})		
		SigmaM	SigmaF			Train	Val	All	Train	Val	All
ARD-Exponentiel	Constant	18.8299 160.0958 51.8017	0.6258	0.0029	44	1.0000	0.9997	0.9999	0.1392	0.0212	0.1173

Tableau A.6: Comparaison entre les réponses réelles et prévues dans les conditions optimales.

X_1 = 60. X_2 = 200. et X_3 = 2	
C/C_0 valeurs expérimentales	0.001
C/C_0 valeurs prédites	0
Erreur	0.001