



HAL
open science

La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux: application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduaires

Vanina Flotron

► **To cite this version:**

Vanina Flotron. La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux: application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduaires. Chimie. INAPG (AgroParisTech), 2004. Français. NNT: 2004INAP0009. pastel-00001190

HAL Id: pastel-00001190

<https://pastel.hal.science/pastel-00001190>

Submitted on 8 Apr 2005

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



INSTITUT NATIONAL AGRONOMIQUE PARIS-GRIGNON



Ecole Doctorale ABIES

Laboratoire de Chimie Analytique

THÈSE

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Institut National Agronomique Paris-Grignon

Discipline : Chimie Analytique

présentée et soutenue publiquement par

Vanina FLOTRON

le 24 mai 2004

La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduaires

Fenton's reagent as a remediation process in water treatment: application to the degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in waters and sewage sludges

Directeur de thèse
Valérie CAMEL

Devant le Jury ci-dessous

Pr. J. BAYONA
Pr. M. OTURAN
Pr. M.-C. HENNION
Dr. P. GARRIGUES
Pr. D. RUTLEDGE
Dr. V. CAMEL

IIQAB-CID-CSIC, Barcelone
Université de Marne-la-Vallée
ESPCI, Paris
CNRS, Université de Bordeaux I
INA P-G, Paris
INA P-G, Paris

Rapporteur
Rapporteur
Présidente
Examinateur
Examinateur
Examinatrice

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au laboratoire de Chimie Analytique de l'Institut National Agronomique Paris-Grignon.

Je remercie Monsieur Christian Ducauze, professeur à l'INA P-G, de m'avoir accueillie au sein du Laboratoire de Chimie Analytique en sa qualité de directeur.

Je remercie également le professeur Douglas Rutledge, actuel directeur du Laboratoire de Chimie Analytique, d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Je tiens à dire un grand merci à ma directrice de thèse, Valérie Camel, pour toute l'aide et le soutien de tous les instants qu'elle m'a apportés, et sans qui je n'aurais jamais terminé cette thèse à temps. Merci pour ta gentillesse, ta disponibilité, l'attention quotidienne que tu as portée à mon travail, pour ton encadrement... Bref, merci pour tout !!! Et pardon pour tout le stress que je t'ai occasionné...

Je tiens à remercier Monsieur Josep Bayona, professeur à l'IQAB-CID-CSIC de Barcelone, ainsi que Monsieur Mehmet Oturan, professeur à l'Université de Marne-la-Vallée, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse.

Je remercie Monsieur Philippe Garrigues et Madame Marie-Claire Hénnion d'avoir accepté d'être membres de ce jury de thèse.

Je remercie également Monsieur Alain Bermond, professeur à l'INA P-G.

Je remercie le docteur Luc Eveleigh pour ses conseils toujours avisés.

Je remercie également Corine Delteil et Yann Padellec pour leur collaboration à mon travail.

Un grand merci aussi à Stéphanie, Franz et Stéphane pour toute l'aide qu'ils m'ont apportée pendant ces trois années. Et pour Franz et Stéphane, merci d'être des « lève-tôt » et de m'avoir tenu compagnie toutes ces matinées...

Merci à Christophe et à Benoît pour avoir résolu mes problèmes informatiques.

Enfin, un grand merci à tous mes amis, thésards et stagiaires du laboratoire, et tout particulièrement à Juliette, Nathalie, Jacqueline, Nastaran, Gilles et David. Et je tiens à remercier en particulier Christophe, Delphine, Jacqueline et Nathalie pour m'avoir aidée dans les derniers instants, ainsi que Sylvain pour son excellent café. Merci également à toi, Vanessa, pour tout ce que tu as fait pour moi.

Merci également à mes parents et à Nanay sans qui je ne serais pas là...

Enfin, un grand merci à Stéphane et à notre petit Marco pour m'avoir supportée ces derniers mois.

Résumé

Cette étude a porté sur l'application du réactif de Fenton comme procédé de réhabilitation de matrices contaminées par des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). En solution aqueuse, le choix des conditions de mise en œuvre du réactif est important, afin de générer suffisamment de radicaux pour oxyder les polluants. Une dégradation des composés est possible, mais une différence de réactivité importante est observée entre les HAP « alternants » et « non alternants » (avec un cycle à cinq atomes de carbone). De plus, si certaines précautions particulières ne sont pas prises, les HAP peuvent s'adsorber sur les parois des récipients, et être de ce fait réfractaires à l'oxydation.

Les résultats sur les boues résiduaire montrent que sous certaines conditions (concentrations élevées en réactifs), les polluants peuvent être oxydés alors même qu'ils sont adsorbés. De plus, la matrice semble jouer un rôle important, les oxydes de fer étant probablement à même de décomposer le peroxyde d'hydrogène dans le milieu et d'initier ainsi la réaction de Fenton. L'application de ce traitement d'oxydation à des sols et sédiments contaminés est également possible.

Mots-clés : Fenton, boue résiduaire, HAP, réhabilitation, oxydation.

Abstract

This study is related to the application of Fenton's reagent to remediate matrices contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). In aqueous solution, the choice of the reagent implementation is important, in order to generate enough radicals to oxidate pollutants. Degradation of the organic compounds is possible, but a large difference in reactivity is observed between "alternant" and "nonalternant" PAHs (with a five carbon atoms cycle). Besides, if a few specific precautions are omitted, the PAHs can sorb onto the flask inside surface, and therefore not undergo oxidation.

The results on sewage sludges show that under certain conditions (high reagent concentrations), the pollutants can be oxidised although they are adsorbed. Moreover, it appears that the matrix itself plays an important role, as the iron oxides seem to be able to decompose hydrogen peroxide, and thus initiate Fenton reaction. Its application to contaminated soils and sediments is also possible.

Keywords: Fenton, sewage sludge, remediation, oxidation.

Publications et communications relatives à ce travail

○ Publications

Articles dans des revues internationales à comité de lecture

Flotron V., Houessou J., Bosio A., Delteil C., Bermond A., Camel V. (2003) Rapid determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludges using microwave-assisted solvent extraction – Comparison with other extraction methods. *Journal of Chromatography A*, 999, 175-184.

Flotron V., Delteil C., Bermond A., Camel V. (2003) Remediation of matrices contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbons: Use of Fenton's reagent. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 23, 353-376.

Flotron V., Delteil C., Padellec Y., Camel V. (2004) Remediation of solid environmental: Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons by chemical oxidation. *Chemosphere*, soumis à publication.

Chapitre d'ouvrage

Flotron V., Delteil C., Bermond A., Camel V. (2004) Feasibility of using the Fenton's reagent for the degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in municipal sewage sludges. *Environmental chemistry*, Springer, sous presse.

○ Communications

Communications orales

Flotron V., Mrani Alaoui I., Bermond A., Camel V. (2001) Use of Fenton's reagent to degrade polycyclic aromatic hydrocarbons from sludge samples. 2nd *European Meeting on Environmental Chemistry*, 12-15 décembre, Dijon (France).

Flotron V., Houessou-Koffi J., Bosio A., Delteil C., Bermond A., Camel V. (2002) Rapid determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludges using microwave assisted solvent extraction – Comparison with other extraction methods. *Extech@2002*, 3-5 juillet, Paris (France).

Flotron V., Houessou-Koffi J., Delteil C., Bermond A., Camel V. (2002) Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in sludge samples by chemical oxidation. 8th *FECS Conference on Chemistry and the Environment*, 31 août - 4 septembre, Athènes (Grèce).

Flotron V., Delteil C., Bermond A., Camel V. (2002) Application du réactif de Fenton à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les boues résiduaires urbaines. *Journées de l'Ecole Doctorale ABIES*, 16-17 décembre, Paris (France).

Flotron V., Delteil C., Padellec Y., Camel V. (2004) Elimination par oxydation radicalaire de contaminants organiques dans les boues résiduaires : le cas des

hydrocarbures aromatiques polycycliques. *Forum Labo 2004*, 23-26 mars, Paris (France).

Flotron V., Delteil C., Padellec Y., Camel V. (2004) Application of Fenton's reagent for the remediation of matrices contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbons. *First Conference on Oxidation and Reduction Technologies for ex-situ and in-situ treatment of water, air and soil*, Göttingen (Allemagne).

Flotron V., Delteil C., Padellec Y., Camel V. (2004) Fenton's reagent as a remediation process for contaminated solid matrices. *9th FECS Conference on Chemistry and the Environment*, 29 août-1 septembre, Bordeaux (France).

Communications par affiche

Flotron V., Mrani Alaoui I., Delteil C., Bermond A., Camel V. (2002) Réhabilitation de matrices contaminées par les hydrocarbures aromatiques polycycliques : mise en œuvre du réactif de Fenton. *Forum Labo 2002*, 26-29 mars, Paris (France) ; 2^{ème} prix du Trophée Scientifique.

Flotron V., Delteil C., Bermond A., Camel V. (2002) L'oxydation chimique dans le traitement des eaux : principe et applications. *Rencontres de l'INA*, 9-10 avril, Paris (France).

Flotron V., Delteil C., Bermond A., Camel V. (2002) Application du réactif de Fenton à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les boues résiduaires urbaines. *Colloque SFC Environnement 2002*, 14-15 novembre, Paris (France).

TABLE DES MATIERES

Abréviations et symboles	I-1
Abréviations (HAP).....	I-5
Liste des tableaux	I-7
Liste des figures	I-9
INTRODUCTION	I

Chapitre 1. Réhabilitation de matrices contaminées par les HAP.....7

1.1. Introduction.....	9
1.2. Les procédés d'oxydation avancée	9
1.2.1. Procédés basés sur la photolyse.....	10
1.2.1.1. Irradiation UV.....	10
1.2.1.2. UV / H ₂ O ₂	12
1.2.2. Procédés basés sur l'ozonation	14
1.2.2.1. L'ozone et sa génération	15
1.2.2.2. L'ozonation simple	16
1.2.2.3. O ₃ / H ₂ O ₂	18
1.2.2.4. O ₃ / UV.....	19
1.2.2.5. O ₃ / H ₂ O ₂ / UV.....	19
1.2.3. Procédés basés sur le réactif de Fenton	20
1.2.3.1. Fe ²⁺ / H ₂ O ₂	20
1.2.3.2. Photo-Fenton.....	21
1.2.3.3. Electro-Fenton	22
1.2.4. Procédés basés sur l'utilisation de semi-conducteurs.....	23
1.2.5. Comparaison des différents procédés.....	26
1.2.6. Conclusion.....	28
1.3. Application à la réhabilitation de matrices contaminées par des HAP	28
1.3.1. Matrices liquides	29
1.3.1.1. En présence d'un solvant organique.....	29
1.3.1.1.1. Photolyse.....	30
1.3.1.1.2. Réactif de Fenton.....	31
1.3.1.1.3. TiO ₂ /UV.....	32
1.3.1.1.4. Comparaison des procédés	33
1.3.1.2. Dans les eaux	33
1.3.1.2.1. Eaux synthétiques dopées.....	33
1.3.1.2.2. Eaux naturelles.....	37
1.3.1.2.3. Eaux usées.....	41
1.3.1.3. Conclusions	42
1.3.2. Les matrices solides.....	43
1.3.2.1. Les sols	43
1.3.2.1.1. Traitements in situ	43
1.3.2.1.2. Traitements ex situ	44
1.3.2.2. Les sédiments.....	48
1.3.2.3. Les boues résiduaires.....	49

1.3.2.4. Conclusion.....	50
1.4. Les sous-produits d'oxydation formés	50
1.4.1. Photolyse	51
1.4.2. Ozonation	53
1.4.3. Réactif de Fenton.....	56
1.4.4. TiO ₂ /UV	57
1.4.5. Conclusions	58
1.5. Conclusions.....	58
<i>Chapitre 2. Application du réactif de Fenton à des eaux contaminées par les HAP.....</i>	61
2.1. Introduction et objectifs de l'étude	63
2.2. Mécanismes d'oxydation par le réactif de Fenton en solutions aqueuses.....	63
2.2.1. Principales réactions en l'absence de substrats	64
2.2.1.1. Le système Fenton en milieu acide (pH 2-3).....	66
2.2.1.1.1. Cas général	66
2.2.1.1.2. Systèmes pour lesquels $[H_2O_2]_0$ et $[Fe^{2+}]_0$ sont comparables.....	68
2.2.1.1.3. Systèmes pour lesquels $[H_2O_2]_0 \gg [Fe^{2+}]_0$	68
2.2.1.1.4. Systèmes pour lesquels $[Fe^{2+}]_0 \gg [H_2O_2]_0$	70
2.2.1.2. Le système Fenton en milieu acide dilué (pH>3,5) ou neutre	70
2.2.1.2.1. Cas général	70
2.2.1.2.2. Influence du pH.....	73
2.2.1.2.3. Influence de l'autooxydation du fer.....	75
2.2.1.3. Influence des composés organiques et inorganiques	75
2.2.1.3.1. Influence des chlorures et sulfates	76
2.2.1.3.2. Influence de complexants organiques	77
2.2.2. Principales réactions en présence de substrats organiques.....	78
2.2.2.1. Mécanismes réactionnels	78
2.2.2.1.1. Formation des radicaux organiques $\bullet ROH$ et $R\bullet$	78
2.2.2.1.2. Réactivité du radical $\bullet ROH$	80
2.2.2.1.3. Réactivité du radical $R\bullet$	80
2.2.2.2. Cinétique de dégradation.....	82
2.2.2.2.1. Cas général	82
2.2.2.2.2. Cas particulier des systèmes pour lesquels H ₂ O ₂ est en excès.....	83
2.2.2.3. Cas particulier des hydrocarbures aromatiques polycycliques.....	84
2.2.2.3.1. Mécanismes d'action des radicaux hydroxyles	84
2.2.2.3.2. Identification de sous-produits d'oxydation.....	85
2.2.3. Choix des conditions de mise en œuvre du système Fenton	88
2.2.3.1. Choix des espèces inorganiques apportées.....	89
2.2.3.2. Choix du pH	89
2.2.3.3. Choix des concentrations en réactifs	90
2.2.3.4. Choix du mode d'ajout des réactifs.....	91
2.2.3.5. Choix de la température	92
2.2.3.6. Concentration en oxygène dissous	92
2.2.4. Conclusions	93
2.3. Matériel et méthodes.....	93
2.3.1. Généralités.....	93
2.3.2. Mode opératoire	93

2.3.2.1. Sans réactif de Fenton.....	94
2.3.2.2. Avec réactif de Fenton.....	95
2.3.2.2.1. Etude des cinétiques de dégradation.....	95
2.3.2.2.2. Etude des produits d'oxydation formés.....	96
2.3.3. Méthodes d'analyse.....	101
2.4. Résultats et discussion	102
2.4.1. Etudes sur la stabilité des trois HAP en solutions aqueuses.....	102
2.4.1.1. Effet de la nature du matériau utilisé.....	103
2.4.1.2. Effet d'un co-solvant	107
2.4.1.2.1. Effet de l'ajout d'un solvant organique.....	108
2.4.1.2.2. Effet de l'ajout d'un surfactant	109
2.4.1.3. Conclusions	114
2.4.2. Application du réactif de Fenton	114
2.4.2.1. Effet des concentrations initiales en réactif de Fenton.....	114
2.4.2.1.1. Estimation des rendements de dégradation.....	115
2.4.2.1.2. Etude des cinétiques de dégradation.....	122
2.4.2.1.3. Effet du mode d'ajout de H ₂ O ₂	128
2.4.2.1.4. Influence du mélange.....	131
2.4.2.2. Effet de l'ajout d'un co-solvant.....	132
2.4.3. Cinétiques d'apparition des produits d'oxydation.....	136
2.4.3.1. Amélioration de la séparation.....	136
2.4.3.2. Dégradation du benzo[a]pyrène seul.....	139
2.4.3.3. Dégradation du fluoranthène seul.....	142
2.5. Conclusions.....	144

Chapitre 3. Application du réactif de Fenton à des boues résiduaire contaminées par les HAP.....145

3.1. Introduction et objectifs de l'étude	147
3.2. Mécanismes d'oxydation par le réactif de Fenton de matrices solides contaminées	147
3.3. Matériel et méthodes.....	153
3.3.1. Les matrices solides étudiées	153
3.3.1.1. Origines et caractéristiques	153
3.3.1.2. Pré-traitement des échantillons	154
3.3.2. Mode opératoire	155
3.3.2.1. Préparation des milieux réactionnels	155
3.3.2.1.1. Préparation de la matrice solide.....	155
3.3.2.1.2. Etude de la désorption des HAP de la matrice solide.....	155
3.3.2.1.3. Application du réactif de Fenton à des suspensions aqueuses de boue en présence d'un surfactant.....	156
3.3.2.1.4. Application du réactif de Fenton à des suspensions aqueuses de boue, sol ou sédiment.....	156
3.3.2.2. Traitement des suspensions.....	156
3.3.2.3. Séparation surnageant / matrice.....	157
3.3.2.4. Traitement des surnageants	157
3.3.2.4.1. Surnageants éthanoliques.....	157
3.3.2.4.2. Surnageants aqueux	158
3.3.2.5. Traitement des matrices solides	159
3.3.2.5.1. Extraction sous champ micro-ondes	160

3.3.2.5.2. Extraction par un solvant chaud sous pression.....	160
3.3.2.5.3. Comparaison de différentes méthodes d'extraction.....	161
3.3.3. Méthodes d'analyse.....	162
3.4. Résultats et discussion	163
3.4.1. Etude sur la désorption des HAP de la boue	163
3.4.1.1. Désorption des HAP naturellement présents dans la boue en solution aqueuse pure	163
3.4.1.2. Choix des conditions pour améliorer la désorption.....	165
3.4.1.2.1. Désorption en présence d'un solvant organique.....	166
3.4.1.2.2. Désorption en présence d'un surfactant.....	168
3.4.1.3. Conclusions	183
3.4.2. Application du réactif de Fenton à des suspensions aqueuses de boue.....	184
3.4.2.1. En présence de Brij-35 à pH 3 et à des concentrations peu élevées en réactif de Fenton	185
3.4.2.2. En solution aqueuse pure sans modification du pH et à des concentrations élevées en peroxyde d'hydrogène.....	190
3.4.2.2.1. Blancs sans matrice.....	191
3.4.2.2.2. Matrices non dopées.....	193
3.4.2.2.3. Matrices dopées.....	195
3.4.3. Suivi de la formation de produits d'oxydation.....	197
3.5. Conclusions.....	198
CONCLUSION GENERALE – PERSPECTIVES.....	199
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	203
ANNEXES	229
ANNEXE I : Structure et propriétés des HAP.....	231
ANNEXE II : Fonctionnement d'une station d'épuration urbaine : cas particulier de la station d'Achères	233
ANNEXE III : Les procédés d'oxydation avancée - schémas réactionnels	235
ANNEXE IV : Procédés d'oxydation avancée appliqués à des HAP en présence d'un solvant organique.....	243
ANNEXE V : Procédés d'oxydation avancée appliqués à des solutions aqueuses de HAP	261
ANNEXE VI : Le réactif de Fenton appliqué à des sols contaminés par des HAP	275
ANNEXE VII : Sous-produits d'oxydation des HAP selon les AOP	291
ANNEXE VIII : Mécanismes d'oxydation des HAP par les radicaux.....	295
ANNEXE IX : Matériel et méthodes.....	299
ANNEXE X : Procédure d'extraction sur phase solide (SPE).....	303
ANNEXE XI : Méthodes d'analyse.....	305

ANNEXE XII : Solubilisation des HAP par les surfactants	311
ANNEXE XIII : Analyse des standards de sous-produits d'oxydation possibles. 313	
ANNEXE XIV : Analyse par HPLC-DAD d'un standard des 16 HAP.....	317
ANNEXE XV : Spectres UV des sous-produits formés lors de l'oxydation du benzo[a]pyrène et du fluoranthène	319
ANNEXE XVI : Origine du sédiment	321
ANNEXE XVII : Extraction des HAP assistée par les micro-ondes et purification par extraction sur phase solide	323
ANNEXE XVIII : Extraction des HAP par un solvant chaud sous pression et purification <i>in situ</i>	325
ANNEXE XIX : Analyse par HPLC-DAD des phases aqueuses des suspensions de boue, sol et sédiment	329

ABREVIATIONS ET SYMBOLES

AOP	Procédé d'oxydation avancée (<i>advanced oxidation process</i>)
APCI	Ionisation chimique à pression atmosphérique (<i>atmospheric pressure chemical ionisation</i>)
ASE	(<i>Accelerated solvent extractor</i>)
Bio	Biodégradation
C	Concentration au temps t
C_0	Concentration initiale
C_{ads}	Concentration en HAP adsorbé
CMC	Concentration micellaire critique en l'absence de matrice (mol.L^{-1})
CMC_{eff}	Concentration micellaire critique effective, dans le système matrice/solution (mol.L^{-1})
C_{mon}	Concentration du surfactant en phase aqueuse (sous la forme de monomères) (mol.L^{-1})
C_{surf}	Concentration du surfactant à laquelle $S_{\text{HAP,micelle}}$ est évaluée (mol.L^{-1})
$C_{\text{surf,aq}}$	Concentration du surfactant en solution en l'absence de matrice (mol.L^{-1})
$C_{\text{surf,sol}}$	Concentration du surfactant en solution dans le système matrice/solution (mol.L^{-1})
$C_{\text{surf,sorb}}$	Nombre de moles de surfactant adsorbées par litre de solution (mol.L^{-1})
DAD	Détecteur à barrette de diodes (<i>diode-array detector</i>)
DTPA	Acide diéthylènetriaminépentaaacétique
d_c	Diamètre de la colonne (cm)
$\Delta\Phi$	Gamme de gradient
e^-_{CB}	Electrons sur la bande de conduction
eV	Electronvolt
EDTA	Acide éthylènediaminetétraacétique
ENH	Électrode normale à hydrogène
f_{carbone}	fraction massique de carbone du surfactant
f_{oc}	Fraction organique de la matrice solide en l'absence de surfactant
f_{oc}^*	Fraction organique de la matrice solide en présence de surfactant adsorbé
F	Débit (mL.min^{-1})
FD	Détecteur de fluorescence (<i>fluorescence detector</i>)

fMAE	Extraction assistée par les micro-ondes à ondes focalisées (<i>focused microwave-assisted extraction</i>)
GC	Chromatographie en phase gazeuse (<i>gas chromatography</i>)
h	Heure
h^+_{VB}	Trous sur la bande de valence
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
HLB	Balance hydrophile-lipophile (<i>hydrophil-lipophil balance</i>)
HPLC	Chromatographie liquide haute performance (<i>high performance liquid chromatography</i>)
HS	Substance humique (<i>humic substance</i>)
IC	Intervalle de confiance
j	Jour
k	Constante de vitesse de dégradation
k_{ads}	Constante de vitesse d'adsorption
k_{app}	Constante de vitesse d'oxydation apparente
k_{exp}	Constante de vitesse d'oxydation déterminée expérimentalement et qui correspond théoriquement à la constante de vitesse d'oxydation apparente
k_f	Constante de vitesse de formation
$k_{OH\bullet}$	Constante de vitesse de réaction avec OH^\bullet
k_r	Constante de vitesse de réaction
K_d	Constante d'équilibre de désorption ($g.L^{-1}$)
$K_{d,CMC}$	Constante d'équilibre de désorption en présence de micelles en solution
$K_{d,mon}$	Constante d'équilibre de désorption en l'absence de monomères
K_f	Constante de Freundlich
K_m	Coefficient de partage micelle/eau
K_{mon}	Constante d'équilibre HAP libre/HAP associé à un monomère en solution
K_{oc}	Coefficient de partage sur le carbone organique
K_{ow}	Constante de partage octanol-eau
Kcal	Kilocalorie
L	Longueur de la colonne (cm)
L	Litre
LD	Limite de détection
LQ	Limite de quantification
m_{sol}	Masse de matrice solide (g)

m/v	Masse par volume
min	Minute
mol	Mole
M	Composé organique
M_{surf}	Masse molaire du surfactant ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
MM	Masse moléculaire
MO	Matière organique
MS	Matière sèche
MSR	Rapport de solubilisation molaire (<i>molar solubilization ratio</i>)
n	Nombre de répétitions
n	Constante de Freundlich
n_{aq}	Nombre de moles de HAP librement dissous en solution à l'équilibre
n_{mon}	Nombre de moles de surfactant solubilisées sous la forme de monomères
n_{sorb}	Nombre de moles de HAP adsorbés sur la boue à l'équilibre
$n_{\text{surf,ads}}$	Nombre de moles de surfactant adsorbées sur la boue
$n_{\text{surf,micelle}}$	Nombre de moles de surfactants présentes dans les micelles
n_{total}	Nombre de moles total de surfactant ajoutées au système
n.d.	Non déterminé
NAPL	Phase liquide non aqueuse (<i>non aqueous phase liquid</i>)
N.D.	Non détecté
NMP	N-méthylpyrrolidinone
P	Promoter
PNHC	Hydrocomplexes polynucléaires (<i>polynuclear hydrocomplexes</i>)
POE	Polyoxyéthylène
PS-DVB	Copolymère styrène-divinylbenzène
PSE	Extraction par solvant chaud sous pression (<i>pressurized solvent extraction</i>)
Q_{max}	Concentration maximale de surfactant adsorbée ($\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)
Q_{surf}	Nombre de moles de surfactant adsorbées par gramme de matrice ($\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)
$Q_{\text{surf,g}}$	Masse de surfactant adsorbé par gramme de matrice ($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
R^2	Coefficient de corrélation
RSD	Coefficient de variation relatif (<i>relative standard deviation</i>)
s	Seconde
s	Estimation de l'écart-type
S	Scavenger

S	Solubilité du HAP dans la phase aqueuse
S^*	Solubilité apparente du HAP dans la phase aqueuse en présence d'un surfactant
S_{cmc}^*	Solubilité du HAP dans la solution de surfactant à la CMC
$S_{\text{HAP,CMCeff}}$	Solubilité apparente du HAP dans la solution à la CMC_{eff} (mol.L^{-1})
$S_{\text{HAP,micelle}}$	Solubilité apparente du HAP dans la solution à une concentration du surfactant supérieure à la CMC (mol.L^{-1})
SDS	Dodécyl sulfate de sodium (<i>sodium dodecyl sulfate</i>)
sem	Semaine
SIAPP	Syndicat Interdépartemental pour l'assainissement de l'agglomération parisienne.
SPE	Extraction sur phase solide (<i>solid phase extraction</i>)
t	Variable de Student
t_G	Durée du gradient (min)
t_r	Temps de réaction
$t_{1/2}$	Temps de demi-réaction ou de demi-vie
t	Temps
T	Température ($^{\circ}\text{C}$)
TEA	Triéthylamine
THF	Tétrahydrofurane
US-EPA	Agence de protection de l'environnement des Etats-Unis (<i>environmental protection agency of the United-States</i>).
v_{aq}	Volume de solution (L)
v/v	Volume par volume
V_{eau}	Volume molaire de l'eau
V_m	Volume de la colonne (mL)
V	Volt
X_a	Fraction molaire de HAP solubilisés dans la pseudophase aqueuse
X_m	Fraction molaire de HAP solubilisés dans la pseudophase micellaire

ABREVIATIONS (HAP)

Naph	Naphtalène
Acyl	Acénaphtylène
Ace	Acénaphtène
Fle	Fluorène
Phen	Phénanthrène
Ant	Anthracène
Fla	Fluoranthène
Pyr	Pyrène
BaA	Benzo[a]anthracène
Chrys	Chrysène
BbF	Benzo[b]fluoranthène
BkF	Benzo[k]fluoranthène
BaP	Benzo[a]pyrène
dB(ah)A	Dibenzo[a,h]anthracène
B(ghi)P	Benzo[g,h,i]pérylène
I(123-cd)P	Indeno(1,2,3-c,d)pyrène

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre 1 : Réhabilitation de matrices contaminées par les HAP

Tableau 1.1 : Application des procédés UV et UV/H ₂ O ₂ à la dégradation des HAP dans des eaux naturelles dopées.....	40
---	----

Chapitre 2 : Application du réactif de Fenton à des eaux contaminées par les HAP

Tableau 2.1 : Principales réactions (et leurs constantes de vitesse <i>k</i>) se produisant en solution aqueuse en présence du réactif de Fenton et en l'absence de substrat organique.....	65
Tableau 2.2 : Principales réactions des ions Cl ⁻ et SO ₄ ²⁻ en présence du réactif de Fenton.	76
Tableau 2.3 : Principales réactions se produisant en solution aqueuse en présence du réactif de Fenton et mettant en jeu un substrat organique R ou RH.	79
Tableau 2.4 : Concentrations initiales en ions ferreux et en peroxyde d'hydrogène, et valeurs des rapports [Fe ²⁺] ₀ /[ΣHAP] ₀ et [H ₂ O ₂] ₀ /[Fe ²⁺] ₀ dans les différentes expériences réalisées en solution aqueuse à pH 3 ([HAP] ₀ = 80 µg.L ⁻¹) ^a	115
Tableau 2.5 : Constantes de vitesse d'oxydation et temps de demi-vie du fluoranthène et du benzo[a]pyrène en fonction des concentrations initiales en réactif de Fenton ^a	123
Tableau 2.6 : Programme du gradient d'analyse par HPLC-DAD - colonne de 25 cmx4,6 mm, 5 µm.	136
Tableau 2.7 : Programme du gradient d'analyse par HPLC-DAD - colonne de 15 cm x 3 mm, 5 µm.	138

Chapitre 3 : Application du réactif de Fenton à des boues résiduelles contaminées par les HAP

Tableau 3.1 : Mécanisme proposé par Lin et Gurol (1998) pour la décomposition du peroxyde d'hydrogène et l'oxydation de contaminants en présence de particules d'oxyde de fer(III).	151
Tableau 3.2 : Caractéristiques des matrices étudiées.	154
Tableau 3.3 : Rendements de récupération (%) des trois HAP dans la boue et dans la phase aqueuse après 5 jours d'agitation des différentes suspensions aqueuses de boue, dopée ou non dopée, en présence de Brij-35, à pH 3 (n=2, RSD%).	179
Tableau 3.4 : Pourcentages de HAP natifs et ajoutés dans les expériences réalisées avec les matrices dopées..	195
Tableau 3.5 : Rendements de récupération (%) (natifs + ajoutés) des trois HAP dans la matrice et dans la phase aqueuse après application du réactif de Fenton (24 h) à des suspensions aqueuses de boue, de sédiment et de sol dopés, sans modification du pH (n=2).....	196

Annexes

Tableau I.1 : Propriétés physico-chimiques des 16 HAP.	232
Tableau III.1 : Les procédés d'oxydation avancée et leurs réactions d'initiation.	241
Tableau IV.1 : Application de différents procédés d'oxydation (UV, UV/H ₂ O ₂ , Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ , TiO ₂ /UV) à la dégradation des HAP dans des solvants organiques ou dans des mélanges eau/solvant organique.....	255
Tableau V.1 : Applications de différents procédés d'oxydation (UV, UV/H ₂ O ₂ , O ₃ , O ₃ /UV, O ₃ /H ₂ O ₂ , O ₃ /H ₂ O ₂ /UV, Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ , TiO ₂ /UV) à la dégradation des HAP dans des eaux synthétiques dopées.....	269
Tableau VI.1 : Oxydation du naphthalène par le réactif de Fenton.....	275
Tableau VI.2 : Oxydation du fluorène par le réactif de Fenton.....	276
Tableau VI.3 : Oxydation du phénanthrène par le réactif de Fenton.....	277
Tableau VI.4 : Oxydation de l'antracène par le réactif de Fenton.....	278
Tableau VI.5 : Oxydation du fluoranthène par le réactif de Fenton.....	279
Tableau VI.6 : Oxydation du pyrène par le réactif de Fenton.....	280

Tableau VI.6 (suite) : Oxydation du pyrène par le réactif de Fenton.....	281
Tableau VI.7 : Oxydation du benzo[a]anthracène par le réactif de Fenton.....	281
Tableau VI.8 : Oxydation du chrysène par le réactif de Fenton.....	282
Tableau VI.8 (suite) : Oxydation du chrysène par le réactif de Fenton.....	283
Tableau VI.9 : Oxydation du benzo[b]fluoranthène par le réactif de Fenton.....	284
Tableau VI.10 : Oxydation du benzo[k]fluoranthène par le réactif de Fenton.....	285
Tableau VI.11 : Oxydation de l'acénaphylène par le réactif de Fenton.....	285
Tableau VI.12 : Oxydation du benzo[a]pyrène par le réactif de Fenton.....	286
Tableau VI.12 (suite) : Oxydation du benzo[a]pyrène par le réactif de Fenton.....	287
Tableau VI.13 : Oxydation du dibenzo[a,h]anthracène par le réactif de Fenton.....	288
Tableau VI.14 : Oxydation de l'acénaphthène par le réactif de Fenton.....	288
Tableau VI.15 : Oxydation du benzo[g,h,i]pérylène par le réactif de Fenton.....	289
Tableau VI.16 : Oxydation de l'indénol[1,2,3-c,d]pyrène par le réactif de Fenton.....	289
Tableau VII.1 : Sous-produits reportés dans la littérature lors de la photolyse simple des HAP.....	291
Tableau VII.1 (suite) : Sous-produits reportés dans la littérature lors de la photolyse simple des HAP.....	292
Tableau VII.2 : Sous-produits reportés dans la littérature lors de l'oxydation des HAP par le réactif de Fenton.....	292
Tableau VII.3 : Sous-produits reportés dans la littérature lors de l'ozonation (O ₃) des HAP.....	293
Tableau VII.4 : Sous-produits reportés dans la littérature lors de la photocatalyse hétérogène (TiO ₂ /UV) des HAP.....	294
Tableau IX.1 : Caractéristiques des produits et réactifs utilisés pour l'étude.....	299
Tableau IX.2 : Caractéristiques des solvants utilisés pour l'étude.....	300
Tableau XI.1 : Programme du gradient d'analyse par HPLC-FD.....	305
Tableau XI.2 : Programme du détecteur de fluorescence.....	306
Tableau XI.3 : Limites de détection (LD) et de quantification (LQ) en µg.L ⁻¹ du système HPLC-FD déterminées pour l'analyse de solutions aqueuses de HAP.....	306
Tableau XI.4 : Programme du gradient d'analyse par HPLC-FD.....	306
Tableau XI.5 : Programme du détecteur de fluorescence.....	306
Tableau XI.6 : Limites de détection (LD) et de quantification (LQ) en µg.kg ⁻¹ du système HPLC-FD déterminées pour l'analyse des extraits obtenus après PSE.....	307
Tableau XI.7 : Programme du gradient d'analyse par HPLC-DAD.....	307
Tableau XI.8 : Limites de détection (LD) et de quantification (LQ) en µg.L ⁻¹ du système HPLC-DAD déterminées pour l'analyse de solutions aqueuses de HAP.....	307
Tableau XI.9 : Programme du gradient d'analyse par HPLC-MS.....	308
Tableau XII.1 : Structure et propriétés des surfactants.....	311
Tableau XII.2 : Valeur de MSR et de Log K _m pour différents HAP en fonction du surfactant.....	311
Tableau XIII.1 : Structure, masses moléculaires et spectres UV (déterminés avec le détecteur à barrette de diodes) des composés susceptibles d'être des sous-produits d'oxydation des HAP.....	314
Tableau XIII.1 (suite) : Structure, masses moléculaires et spectres UV (déterminés avec le détecteur à barrette de diodes) des composés susceptibles d'être des sous-produits d'oxydation des HAP.....	315

LISTE DES FIGURES

Chapitre 2 : Application du réactif de Fenton à des eaux contaminées par les HAP

Figure 2.1 : Cinétique de disparition d'un substrat organique dans le cas où $[H_2O_2]_0 / [Fe^{2+}]_0 > 2$	83
Figure 2.2 : Schéma 1 du mécanisme d'oxydation photoinduite du naphthalène par le fer(III) en présence de perchlorate – Formation du 1- et du 2-naphtol (<i>Hykrdová et al., 2002</i>).....	86
Figure 2.3 : Schéma réactionnel de l'oxydation du pyrène par le radical hydroxyle (<i>Wen et al., 2003</i>).....	87
Figure 2.4 : Rendements de récupération (%) des trois HAP contenus dans un mélange eau acidifié/ éthanol 80/20 (v/v) après extraction sur phase solide (silice greffée C ₁₈), avec et sans étape de séchage (n=2 ; \pm écart-type).....	98
Figure 2.5 : Rendements de récupération (%) des trois HAP après élution avec 4 x 4 mL d'acétonitrile, 2 x 4 mL d'un mélange acétonitrile/tétrahydrofurane 1/1 (v/v) et 2 x 4 mL de tétrahydrofurane. (n=2 ; \pm écart-type).....	99
Figure 2.6 : Suivi de la disparition moyenne des trois HAP ($[HAP]_0=80 \mu g.L^{-1}$) en solution aqueuse pH 3 (n=3, IC à 95%) : (a) dans un récipient en verre (b) dans un récipient en Téflon.....	104
Figure 2.7 : Cinétiques de disparition des 3 HAP ($[HAP]_0=80 \mu g.L^{-1}$) dans le temps en solution aqueuse pH 3 – Comparaison verre/Téflon.....	105
Figure 2.8 : Rendements de récupération (%) des 3 HAP ($[HAP]_0=80 \mu g.L^{-1}$) après 3 h de temps de contact en solution aqueuse pH 3 (n=3, IC à 95%) : (a) récipient en verre, (b) récipient en Téflon.....	105
Figure 2.9 : Corrélation entre les constantes de vitesse d'adsorption observées en solution aqueuse pH 3 (k_{ads}) et le logarithme du coefficient de partage octanol-eau ($\log K_{ow}$) des HAP.....	107
Figure 2.10 : Effet de l'ajout d'un solvant organique sur la stabilité des trois HAP ($[HAP]_0 = 80 \mu g.L^{-1}$) en solutions aqueuses après 3 h de temps de contact dans un récipient en Téflon (n=3, IC à 95%).....	108
Figure 2.11 : Effet de l'ajout d'un surfactant non ionique (Brij-35) ou anionique (SDS) sur la stabilité des trois HAP ($[HAP]_0 = 80 \mu g.L^{-1}$) en solutions aqueuses après 3 h de temps de contact dans un récipient en Téflon (n=3, IC à 95%).....	113
Figure 2.12 : Suivi de la disparition des trois HAP dans le temps en solution aqueuse à pH 3 après application du réactif de Fenton à des rapports $[Fe^{2+}]_0/[ΣHAP]_0 = 10$ et $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0 = 10$ – expérience n°1 (n = 3 ^a , IC à 95%).....	116
Figure 2.13 : Effet des concentrations initiales en réactif de Fenton sur le devenir des trois HAP en solution aqueuse à pH 3 après 3 h de réaction : pourcentages de HAP en solution, adsorbés ou dégradés (n = 3, IC à 95%).....	117
Figure 2.14 : Cinétiques de dégradation en solution aqueuse à pH 3 en présence d'un excès de peroxyde d'hydrogène par rapport au fer ferreux ($[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0 = 10$) à différents rapports $[Fe^{2+}]_0/[ΣHAP]_0$ (égal à 10, expérience n°1 ; égal à 155, expérience n°4 ; égal à 300, expérience n°5) (n=3, IC à 95%) : (a) benzo[a]pyrène (b) fluoranthène.....	124
Figure 2.15 : Cinétiques d'adsorption du benzo[a]pyrène et du benzo[b]fluoranthène en solution aqueuse pH 3 après ajout du réactif de Fenton à des rapports $[Fe^{2+}]_0/[ΣHAP]_0 = 10$ et $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0 = 10$	125
Figure 2.16 : Cinétiques de dégradation en solution aqueuse à pH 3 en présence de concentrations comparables en peroxyde d'hydrogène et en ion ferreux ($[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0 = 2$) à différents rapports $[Fe^{2+}]_0/[ΣHAP]_0$ (égal à 80, expérience n°2 ; égal à 155, expérience n°3) (n=3, IC à 95%) : (a) benzo[a]pyrène (b) fluoranthène.....	126
Figure 2.17 : Pourcentages de HAP restants en solution aqueuse à pH 3, adsorbés ou dégradés après 3 h de réaction à des rapports $[Fe^{2+}]_0/[ΣHAP]_0 = 155$ et $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0 = 2$ (n=3, IC à 95%) : (a) un ajout de H ₂ O ₂ (b) 2 ajouts de H ₂ O ₂ (en début et après 30 min de réaction).....	129
Figure 2.18 : Cinétiques de dégradation du fluoranthène et du benzo[a]pyrène en solution aqueuse à pH 3, à des rapports $[Fe^{2+}]_0/[ΣHAP]_0 = 155$ et $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0 = 2$ en présence d'un et de deux ajouts (0 et 30 min) de H ₂ O ₂	130
Figure 2.19 : Comparaison des courbes de dégradation en solution aqueuse à pH 3 d'un HAP seul ou dans un mélange des trois HAP (n=3, IC à 95%) : (a) benzo[a]pyrène (b) fluoranthène.....	131
Figure 2.20 : Comparaison des vitesses de dégradation en solution aqueuse à pH 3 d'un HAP seul ou dans un mélange des trois HAP (n=3, IC à 95%) : (a) benzo[a]pyrène (b) fluoranthène.....	132
Figure 2.21 : Effet de l'ajout d'un surfactant ou d'un solvant organique sur le devenir des trois HAP après application du réactif de Fenton : pourcentages de HAP en solution, adsorbés ou dégradés (n=3, IC à 95%).....	134
Figure 2.22 : Effet de l'ajout d'un co-solvant sur les cinétiques d'oxydation des HAP par le réactif de Fenton (n=3, IC à 95%) : (a) benzo[a]pyrène (b) fluoranthène.....	135

Figure 2.23 : Influence de la durée du gradient sur la séparation de sous-produits d'oxydation formés, après application du réactif de Fenton à un mélange des trois HAP en solution aqueuse à pH 3- colonne de 15 cm x 3 mm.	138
Figure 2.24 : Suivi de la formation des produits d'oxydation du benzo[a]pyrène dans le temps en solution aqueuse à pH 3 par HPLC-DAD (détection à 254 nm).	139
Figure 2.25 : Cinétiques de disparition du benzo[a]pyrène en solution aqueuse à pH 3 et cinétiques de formation des produits P1, P2 et P3 (aire moyenne \pm écart-type).	140
Figure 2.26 : Comparaison des chromatogrammes obtenus par HPLC-MS pour un blanc (solvant seul), un étalon de benzo[a]pyrène à 1 mg.L ⁻¹ , et une solution de benzo[a]pyrène après 15 min d'oxydation par le réactif de Fenton.	141
Figure 2.27 : Spectre de masse de P3 (mode positif).	141
Figure 2.28 : Suivi de la formation des produits d'oxydation du fluoranthène dans le temps en solution aqueuse à pH 3 par HPLC-DAD (détection à 254 nm).	142
Figure 2.29 : Cinétiques de formation des onze produits d'oxydation du fluoranthène en solution aqueuse à pH 3.	143

Chapitre 3 : Application du réactif de Fenton à des boues résiduaire contaminées par les HAP

Figure 3.1 : Interactions et réactions possibles après application du réactif de Fenton, avec ou sans ajout de fer(II), à une suspension aqueuse de boue.	148
Figure 3.2 : Schéma récapitulatif des différentes étapes de traitement des suspensions de matrice solide.	157
Figure 3.3 : Estimation des rendements de récupération (%) des trois HAP dans l'eau à pH 3 avec 16,7% de méthanol et dans des solutions de Brij-35 à 10 ⁻³ et 10 ⁻² mol.L ⁻¹ à pH 3 après extraction sur phase solide (n=3, IC à 95%).	159
Figure 3.4 : Comparaison de l'efficacité du Soxhlet, de la fMAE et de la PSE à extraire les trois HAP de la boue d'Achères (n=3, IC à 95%).	162
Figure 3.5 : Rendements moyens de récupération (%) des trois HAP dans la boue et dans la phase aqueuse après 5 jours d'agitation en solution aqueuse à pH 3 (n=2 ; \pm écart-type).	164
Figure 3.6 : Devenir des HAP dans une suspension de boue en présence d'eau pure.	165
Figure 3.7 : Pourcentage de désorption des trois HAP dans le temps dans une suspension de boue en présence de 100% d'éthanol (n=3, IC à 95%).	166
Figure 3.8 : Comparaison des taux de désorption des trois HAP de la boue en présence d'éthanol après 30 min d'agitation et trois extractions successives de 30 min chacune (n=3, IC à 95%).	167
Figure 3.9 : Détermination de la quantité de HAP désorbés dans la phase organique après chaque cycle d'extraction de 30 min (n=3, IC à 95%).	168
Figure 3.10 : Effet de la concentration en surfactant sur la constante d'équilibre de désorption des HAP d'une matrice solide.	173
Figure 3.11 : Schéma des interactions possibles entre un surfactant non ionique, les HAP et la boue dans une suspension aqueuse de boue à des concentrations en surfactant inférieures à la CMC _{eff} (d'après Edwards et al., 1994).	174
Figure 3.12 : Schéma des interactions possibles entre un surfactant non ionique, les HAP et la boue dans une suspension aqueuse de boue à des concentrations en surfactant supérieures à la CMC _{eff} (d'après Edwards et al., 1994).	177
Figure 3.13 : Chromatogrammes obtenus après analyse de la phase aqueuse, au bout de 5 jours d'agitation de la boue en présence d'eau et de Brij-35 à 10 ⁻³ et 10 ⁻² mol.L ⁻¹ (pH 3).	183
Figure 3.14 : Rendements de récupération (%) des trois HAP dans la boue et dans la phase aqueuse (n=2, \pm écart-type) : (a) après 5 jours d'agitation de la suspension aqueuse de boue non dopée en présence de Brij-35 à 10 ⁻² mol.L ⁻¹ , à pH 3 (b) après application du réactif de Fenton (durée de réaction 48 h) à la boue non dopée préalablement agitée pendant 3 jours avec une solution de Brij-35 à 10 ⁻² mol.L ⁻¹ , à pH 3.	186
Figure 3.15 : Rendements de récupération (%) des trois HAP dans la boue dopée après 5 jours d'agitation en présence de Brij-35 à 10 ⁻³ mol.L ⁻¹ , à pH 3, et après application du réactif de Fenton (durée de réaction 48 h) à la boue dopée préalablement agitée pendant 3 jours avec une solution de Brij-35 à 10 ⁻³ mol.L ⁻¹ , à pH 3 (n=2, \pm écart-type).	187
Figure 3.16 : Rendements de récupération (%) des trois HAP dans la boue et dans la phase aqueuse (n=2, \pm écart-type) : (a) après 5 jours d'agitation de la suspension aqueuse de boue dopée en présence de Brij-35 à 10 ⁻² mol.L ⁻¹ , à pH 3 (b) après application du réactif de Fenton (durée de réaction 48 h) à la boue dopée préalablement agitée pendant 3 jours avec une solution de Brij-35 à 10 ⁻² mol.L ⁻¹ , à pH 3.	188
Figure 3.17 : Rendements de récupération (%) des trois HAP dans la boue après 5 jours d'agitation de la suspension aqueuse de boue dopée en présence de Brij-35 à 10 ⁻³ mol.L ⁻¹ , à pH 3, et après application du	

réactif de Fenton (durée de réaction 117 h) à la boue dopée préalablement agitée pendant 3 h avec une solution de Brij-35 à 10^{-3} mol.L ⁻¹ , à pH 3 (n=2, \pm écart-type).....	189
Figure 3.18 : Rendements de récupération (%) des trois HAP dans la boue et dans la phase aqueuse (n=2, \pm écart-type) : (a) après 5 jours d'agitation de la suspension aqueuse de boue dopée en présence de Brij-35 à 10^{-2} mol.L ⁻¹ , à pH 3 (b) après application du réactif de Fenton (durée de réaction 117 h) à la boue dopée préalablement agitée pendant 3 h avec une solution de Brij-35 à 10^{-2} mol.L ⁻¹ , à pH 3.	190
Figure 3.19 : Rendements de récupération (%) des trois HAP après application du réactif de Fenton avec et sans ajout d'ions ferreux à une solution aqueuse sans modification du pH et après 24 h de réaction (n=2 ; \pm écart-type).....	192
Figure 3.20 : Rendement de récupération total (%) des trois HAP après application du réactif de Fenton (24 h) à des suspensions aqueuses de matrice solide non dopée (n=2, \pm écart-type) : (a) boue (b) sédiment.	193

Annexes

Figure I.1 : Structure des 16 HAP classés polluants prioritaires par l'Agence Américaine de Protection de l'Environnement.	231
Photo II.1 : Photo aérienne de la station d'épuration d'Achères.	233
Figure II.1 : Schéma du traitement des eaux usées.	233
Figure II.2 : Schéma du traitement des boues.	233
Figure III.1 : Schéma réactionnel de la photolyse des HAP dans une solution aqueuse en présence d'oxygène (d'après Miller et Olejnik, 2001).....	235
Figure III.2 : Principales réactions intervenant dans le système UV/H ₂ O ₂	236
Figure III.3 : Structure de l'ozone moléculaire, et ses formes mésomères (d'après Horvath et al., 1985).....	236
Figure III.4 : Voies d'oxydation d'un substrat S par ozonation.	237
Figure III.5 : Mécanismes mis en jeu lors de l'oxydation d'un composé organique M par ozonation en milieu pH ≤ 8 (d'après Glaze, 1986).....	237
Figure III.6 : Mécanismes mis en jeu lors de l'oxydation d'un composé organique M par O ₃ /H ₂ O ₂ (d'après Glaze, 1986).	238
Figure III.7 : Mécanismes mis en jeu lors de l'oxydation d'un composé organique M par O ₃ /UV (d'après Glaze, 1986).....	239
Figure III.8 : Réactions se produisant dans le système photo-Fenton.	239
Figure III.9 : Principe de la photocatalyse hétérogène sur oxyde de titane (d'après Hoffmann et al., 1995).	240
Figure III.10 : Réactions intervenant dans le système TiO ₂ /UV.	240
Figure VIII.1 : Schéma 2 du mécanisme d'oxydation photoinduite du naphtalène par le fer(III) en présence de perchlorate – Première voie de formation de la 1,2-naphtoquinone (Hykrdová et al., 2002).....	295
Figure VIII.2 : Schéma 3 du mécanisme d'oxydation photoinduite du naphtalène par le fer(III) en présence de perchlorate – Formation de la 1,4-naphtoquinone (Hykrdová et al., 2002).	295
Figure VIII.3 : Schéma 4 du mécanisme d'oxydation photoinduite du naphtalène par le fer(III) en présence de perchlorate – Formation du 2-formylcinnamaldéhyde (Hykrdová et al., 2002).	296
Figure VIII.4 : Schéma 5 du mécanisme d'oxydation photoinduite du naphtalène par le fer(III) en présence de perchlorate – Seconde voie de formation de la 1,2-naphtoquinone (Hykrdová et al., 2002).....	296
Figure VIII.5 : Mécanismes possibles de régénération du fer(II) via les sous-produits d'oxydation formés (d'après Chen et Pignatello, 1997).	297
Figure X.1 : Dispositif et principales étapes de l'extraction sur phase solide (SPE).	303
Figure XIII.1 : Détermination de l'ordre d'éluion et de la sensibilité (à 254 nm) d'étalons de l'acide benzoïque (1 mg.L ⁻¹), de l'hydroquinone (1 mg.L ⁻¹), de la benzoquinone (1 mg.L ⁻¹) et du 1,2,3,4-tétrahydroxyfluoranthène (300 μ g.L ⁻¹) dans un mélange méthanol/tétrahydrofurane 50/50 (v/v) (colonne de 25 cm x 4,6 mm, 5 μ m).....	313
Figure XIII.2 : Détermination de l'ordre d'éluion et de la sensibilité (à 254 nm) d'étalons de l'anhydride 1,8-naphtalique (10 mg.L ⁻¹), de la 9,10-phénanthrènequinone (200 mg.L ⁻¹), de la 9-fluorénone (200 mg.L ⁻¹) et de la 9,10-antraquinone (200 μ g.L ⁻¹) par rapport à un étalon des trois HAP à 100 μ g.L ⁻¹ , dans un mélange méthanol/tétrahydrofurane 50/50 (v/v) (colonne de 15 cm x 3 mm, 5 μ m).....	313

Figure XIV.1 : Analyse d'un étalon des 16 HAP à 1 mg.L ⁻¹ dans un mélange méthanol/tétrahydrofurane 50/50 (v/v) (colonne de 15 cm x 3 mm, 5µm).....	317
Figure XIV.2 : Spectres UV des 16 HAP dans un mélange méthanol/tétrahydrofurane 50/50 (v/v).....	317
Figure XV.1 : Spectres UV des produits d'oxydation formés lors de la dégradation du benzo[a]pyrène seul par le réactif de Fenton en solution aqueuse à pH 3.	319
Figure XV.2 : Spectres UV des produits d'oxydation formés lors de la dégradation du fluoranthène seul par le réactif de Fenton en solution aqueuse à pH 3.	319
Figure XVI.1 : Localisation de la Ria de Aveiro (<i>Reis, 1993</i>).	321
Figure XVII.1 : Schéma de principe d'un extracteur micro-ondes à pression atmosphérique.	323
Figure XVIII.1 : (a) Extracteur ASE 100 ; (b) Schéma de principe du fonctionnement de l'ASE.	326
Figure XVIII.2 : Schéma illustrant le remplissage d'une cellule d'extraction.	326
Figure XIX.1 : Comparaison des chromatogrammes obtenus après analyse de la phase aqueuse en présence de Brij-35 10 ⁻² mol.L ⁻¹ (pH 3) avec et sans ajout de réactif de Fenton, après 5 jours d'agitation.	329
Figure XIX.2 : Comparaison des chromatogrammes obtenus après analyse de la phase aqueuse des suspensions de boue (sans modification du pH), avec et sans ajout du réactif de Fenton, après 24 h d'agitation ([Fe ²⁺] ₀ = 10 ⁻² mol.L ⁻¹ et [H ₂ O ₂] ₀ = 4,9 mol.L ⁻¹).	329
Figure XIX.3 : Comparaison des chromatogrammes obtenus après analyse de la phase aqueuse des suspensions de sol (sans modification du pH), avec et sans ajout du réactif de Fenton, après 24 h d'agitation ([Fe ²⁺] ₀ = 10 ⁻² mol.L ⁻¹ et [H ₂ O ₂] ₀ = 4,9 mol.L ⁻¹).	330
Figure XIX.4 : Comparaison des chromatogrammes obtenus après analyse de la phase aqueuse des suspensions de sédiment (sans modification du pH), avec et sans ajout du réactif de Fenton, après 24 h d'agitation ([Fe ²⁺] ₀ = 10 ⁻² mol.L ⁻¹ et [H ₂ O ₂] ₀ = 4,9 mol.L ⁻¹).	330

INTRODUCTION

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont une famille de composés organiques neutres et relativement stables, constitués exclusivement de carbone et d'hydrogène, et dont la structure moléculaire comprend au moins deux noyaux benzéniques non substitués, fusionnés dans un arrangement linéaire, angulaire ou en amas. On distingue deux catégories : les HAP dits « alternants », qui sont constitués uniquement de noyaux benzeniques, et les « non alternants », qui contiennent un cycle à cinq carbonnes.

L'agence américaine de protection de l'environnement (EPA) a classé seize HAP comme étant des polluants prioritaires. Leurs structures ainsi que leurs propriétés physico-chimiques sont présentées en **annexe I**. A l'exception du naphthalène, les HAP ont une faible solubilité dans l'eau et sont peu volatils. De plus, ils sont fortement hydrophobes. Par ailleurs, les HAP sont toxiques et certains d'entre eux sont susceptibles d'être cancérigènes et mutagènes (i.e. benzo[a]pyrène).

Les HAP sont des contaminants omniprésents dans l'environnement. En effet, ils ont pour origine la pyrolyse (combustion incomplète) ou la carbonisation (combustion complète) de la matière organique et peuvent ainsi provenir de diverses sources. Les sources naturelles incluent les feux de forêts et d'herbages, ainsi que l'activité volcanique et la combustion incomplète des combustibles fossiles. Les sources anthropiques, pour leur part, sont reliées notamment aux activités industrielles des usines de cokéfaction et de liquéfaction du charbon, des usines pétrochimiques, des usines de produits asphaltés et de l'industrie du traitement et de la préservation du bois à la créosote. Les HAP sont également présents dans les gaz d'échappement d'automobiles. Par conséquent, on retrouve ces composés dans l'atmosphère, les sols, les sédiments, les eaux et dans certains aliments.

Plusieurs voies peuvent donc contribuer à la présence de HAP dans les eaux usées urbaines et les boues résiduairees générées par le traitement de celles-ci. Tout d'abord, dans le cas d'un réseau de collecte des eaux unitaire, les eaux de ruissellement sont collectées et traitées avec les eaux usées dans la station d'épuration, or ces eaux qui ruissellent sur les surfaces imperméabilisées lessivent les HAP déposés. De plus, les eaux de pluie peuvent elles-mêmes entraîner une partie des HAP rejetés dans l'atmosphère vers le réseau de collecte. Enfin, une troisième voie possible est la présence des HAP dans des rejets industriels, lorsque l'industrie est raccordée au réseau de collecte des eaux usées urbaines.

Bien qu'une partie des HAP soit éliminée lors du traitement biologique, les plus réfractaires à la biodégradation, qui sont souvent les plus toxiques, peuvent s'accumuler dans les boues

résiduaire lors du traitement biologique des eaux usées, en raison de leur caractère hydrophobe. Plusieurs filières d'élimination des boues sont possibles, notamment l'incinération, le compostage, et la valorisation agricole (comme amendement sur les sols). Cette dernière est la plus répandue en France, car elle est la moins coûteuse. De plus, la présence de matière organique et de minéraux dans les boues est intéressante d'un point de vue agronomique. Toutefois, la présence possible de certains micropolluants (HAP, polychlorobiphényles, éléments-traces) est un sujet de préoccupation. L'arrêté daté du 8 janvier 1998 (pris en application du décret n°97-1133 du 8 décembre 1997 relatif à l'épandage des boues issues du traitement des eaux usées) fixe les prescriptions techniques applicables aux épandages de boues sur les sols agricoles, avec des limites maximales admissibles pour trois HAP : 5 – 2,5 et 2 mg.kg⁻¹ de matière sèche pour le fluoranthène, le benzo[b]fluoranthène et le benzo[a]pyrène respectivement. Si ces micropolluants s'avèrent présents à des concentrations supérieures, la boue devient un déchet et doit être alors éliminée par une autre filière (i.e. l'incinération).

Outre la qualité sanitaire des boues résiduaire se pose le problème de leur quantité. En effet, les volumes de boues générés quotidiennement sont extrêmement importants, et en constante progression. Les boues brutes (liquides) subissent généralement un traitement avant leur sortie de station d'épuration. Les objectifs principaux sont de stabiliser les boues et de réduire leur volume (en éliminant l'eau présente par des traitements tels que la centrifugation, l'épaississement, la déshydratation, etc). Dans les stations de taille importante, une digestion des boues par voie anaérobie peut également être mise en œuvre (c'est par exemple le cas à la station d'épuration d'Achères comme indiqué en **annexe II**).

Il existe donc aujourd'hui un réel besoin pour la mise en place de filières de traitement des boues qui puissent répondre à certains critères, tels qu'une réduction maximale des volumes de boues ou une production d'un déchet ultime hygiénisé et complètement inerte. Jusqu'ici, la seule technique pouvant être appliquée à grande échelle et qui soit capable de conduire à ces résultats était l'incinération, mais cette technique est très onéreuse. De nouveaux procédés mettant en œuvre des oxydants chimiques ou des procédés d'oxydation avancée (tel que le réactif de Fenton) sont donc à l'étude ces dernières années. Ils ont montré des résultats satisfaisants en termes de réduction du volume total de boue et de coût.

Dans cette étude, le réactif de Fenton a été choisi, en raison de sa simplicité, comme procédé d'oxydation avancée susceptible d'être mis en œuvre dans une filière de traitement des boues. En effet, deux études récentes (*Neyens et al., 2002 ; Mustranta et Viikari, 1993*) ont montré que le réactif de Fenton pouvait être utilisé pour améliorer la déshydratation des boues et réduire leur volume. Cette étape d'oxydation peut se concevoir, soit comme traitement de finition des boues pour réduire leur toxicité et leur volume, soit comme un traitement associé à une biodégradation.

Dans le premier chapitre sont présentés les principaux procédés d'oxydation avancée, avec leurs mécanismes, et leurs applications à la réhabilitation de matrices contaminées (eaux, sols, sédiments, boues résiduelles). Le réactif de Fenton sera détaillé plus spécifiquement dans le chapitre suivant, où son application à la dégradation des HAP dans les eaux sera exposée. Enfin, la mise en œuvre du réactif de Fenton comme traitement de réhabilitation de matrices solides telles que des boues résiduelles pré-traitées sera présentée dans le troisième chapitre.

Chapitre 1.

Réhabilitation de matrices contaminées par les HAP

1.1. Introduction

Bien que de nombreux microorganismes capables de dégrader les HAP aient été isolés (*Ye et al., 1996 ; Cerniglia, 1997 ; Kang et al., 2003 ; Moody et al., 2004*), les HAP sont relativement persistants et récalcitrants à la biodégradation, et beaucoup plus difficiles à dégrader que de nombreux autres contaminants organiques (*Wilson et Jones, 1993*). Or, en raison de leur toxicité et du pouvoir cancérigène de certains d'entre eux, il est important de les éliminer. Des procédés d'oxydation chimiques ont donc été développés à partir des années 1970, essentiellement des procédés d'oxydation avancée. Dans cette revue bibliographique, nous allons présenter les principaux procédés d'oxydation qui ont été appliqués à la dégradation des HAP dans des matrices aqueuses et solides. En premier lieu nous exposerons les mécanismes mis en jeu pour chacun de ces procédés, avant de détailler les résultats des études sur les HAP.

1.2. Les procédés d'oxydation avancée

Des méthodes chimiques, et plus récemment électrochimiques, ont été proposées pour, soit transformer les polluants organiques en composés moins toxiques qui pourront par la suite subir un traitement biologique, soit minéraliser totalement ces polluants. Il s'agit la plupart du temps de procédés d'oxydation avancée (AOP *advanced oxidation process*). La particularité de ces procédés tient à la génération dans le milieu d'entités très réactives et très oxydantes, les radicaux hydroxyles OH^\bullet . En effet, le radical OH^\bullet ($E^\circ = 2,8 \text{ V/ENH}$ à 25°C) est un oxydant plus puissant que le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ($E^\circ = 1,78 \text{ V/ENH}$ à 25°C) ou que l'ozone O_3 ($E^\circ = 2,07 \text{ V/ENH}$ à 25°C). Il est d'autre part relativement non sélectif, et réagit rapidement avec la plupart des composés organiques (i.e. constantes de vitesse de l'ordre de 10^7 à $10^9 \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{s}^{-1}$). Notamment, sa réaction avec les alcènes et les composés aromatiques est très rapide, les constantes de vitesse étant de l'ordre de 10^9 - $10^{10} \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{s}^{-1}$ (*Buxton et al., 1988 ; Haag et Yao, 1992*). Ce radical permet d'oxyder, voire de minéraliser, des contaminants organiques qui sont réfractaires à une oxydation par des oxydants plus classiques, tels que H_2O_2 ou l'ozone, avec des temps de réaction de quelques minutes à quelques heures.

On peut distinguer quatre types de procédé d'oxydation avancée : (1) AOP basés sur la photolyse (i.e. UV, UV/ H_2O_2), (2) AOP basés sur l'ozonation (i.e. O_3 , O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), (3) AOP basés sur la réaction de Fenton (i.e. $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$,

$\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, électro-Fenton), (4) AOP basés sur l'utilisation de semi-conducteurs (ex : TiO_2/UV). L'efficacité de ces procédés dépend de nombreux paramètres tels que la concentration en oxydant, l'intensité de la lumière UV, le pH, la température, etc. La composition du milieu doit également être prise en compte, l'efficacité de l'oxydation pouvant être réduite en raison de la consommation des OH^\bullet par des composés organiques et/ou inorganiques (par exemple, les constantes de vitesse de réaction des carbonates et bicarbonates avec le radical hydroxyle sont de $1,5 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ et $4,2 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$, respectivement) (*Staehelin et Hoigné, 1982*).

Dans un premier temps, nous allons présenter les mécanismes intervenant dans chacun de ces procédés. Puis, nous nous attacherons à montrer leurs applications à la réhabilitation de matrices contaminées par des HAP.

1.2.1. Procédés basés sur la photolyse

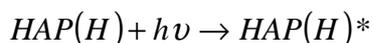
Les rayonnements ultraviolets sont très utilisés dans le traitement des eaux, soit seuls, soit combinés avec des systèmes oxydants, principalement le peroxyde d'hydrogène, l'ozone, ou le réactif de Fenton.

1.2.1.1. Irradiation UV

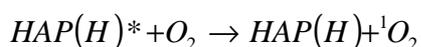
La photolyse simple consiste en l'irradiation de la matrice par une intensité lumineuse de longueur d'onde judicieusement choisie, afin que l'énergie des photons puisse être absorbée dans le milieu, en particulier par les contaminants à dégrader. En effet, en raison de leur propriété à absorber la lumière UV, de nombreuses molécules sont, soit directement détruites par photolyse, soit activées par les photons. Ainsi, de nombreuses études ont montré que la photolyse était un procédé efficace pour le traitement de certains HAP. En effet, de part leur caractère aromatique, les HAP absorbent la lumière du soleil dans le visible et dans la région UV. Par la suite, ils peuvent être rapidement dégradés par photolyse. Ainsi, par exemple, le benzo[a]pyrène disparaît en solution diluée après une journée d'exposition à la lumière solaire (*Miller et al., 1988*). Cependant, certains produits d'oxydation formés sont parfois plus toxiques que les composés parents (*Mallakin et al., 1999*).

O Mécanismes d'oxydation

Il y a trois voies initiales de dégradation des HAP : la première passe par un cation radicalaire, alors que les deux autres font intervenir l'oxygène, soit *via* l'oxygène singulet 1O_2 , soit *via* un radical hydroxyle généré dans le milieu. Pour chacune de ces voies, la première étape consiste en l'absorption d'un photon par la molécule de HAP pour donner l'état excité :



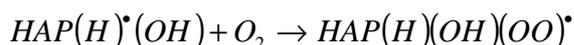
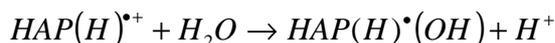
La molécule de HAP à l'état excité peut ensuite retourner à son état initial, en dissipant l'énergie de différentes manières, en particulier en transférant une partie de cette énergie à d'autres molécules, par exemple l'oxygène moléculaire pour donner un oxygène singulet 1O_2 :



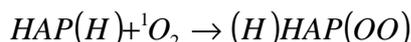
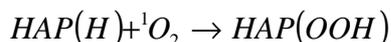
Elle peut également, par un mécanisme de transfert d'électrons, générer un radical cation, l'électron libéré dans la solution pouvant alors être capté par un accepteur d'électrons, tel l'oxygène, donnant ainsi l'anion superoxyde $O_2^{\bullet-}$:



Le radical cation formé peut réagir avec l'eau ou l'ion OH^- pour donner un radical alcool qui par la suite peut, soit réagir avec une molécule d'oxygène pour générer une quinone comme produit majoritairement stable, soit se polymériser en l'absence d'oxygène.



La molécule de HAP dans son état initial peut aussi être attaquée par une molécule d'oxygène à l'état singulet pour former des peroxydes (et plus particulièrement des endoperoxydes) et des hydroxyperoxydes organiques :



Ces produits peuvent ensuite se décomposer pour initier des réactions radicalaires, notamment grâce à la génération dans le milieu de radicaux hydroxyles. Ces radicaux OH^{\bullet} peuvent également être générés grâce aux anions superoxydes $O_2^{\bullet-}$ précédemment formés, *via* la formation d'une molécule de H_2O_2 qui se décompose en deux OH^{\bullet} sous l'effet des photons.

La **Figure III.1** en **annexe III** présente les principales réactions qui peuvent avoir lieu lors de la photolyse des HAP en milieu aqueux et en présence d'oxygène (*Miller et Olejnik, 2001*).

O Application

La plupart des études concernant la photolyse des HAP ont été réalisées en présence d'un solvant organique (pour éviter l'adsorption des HAP sur les parois des récipients), à des concentrations élevées en HAP, et en présence d'oxygène.

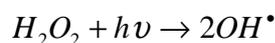
Plusieurs paramètres sont à prendre en compte pour assurer une oxydation efficace lors d'un traitement par photolyse. En premier lieu, la nature des contaminants à dégrader doit être considérée. En effet, selon la structure initiale du composé, les voies de dégradation peuvent varier, comme cela a pu être observé pour les HAP en fonction du nombre de cycles (*Miller et Olejnik, 2001*). De même, la longueur d'onde du rayonnement est un paramètre important pour le succès de ce traitement. Les vitesses de dégradation dépendent également de l'état du composé : gazeux, dissous ou adsorbé. En particulier, l'adsorption sur des particules augmente significativement le temps de demi-vie des polluants organiques hydrophobes tels que les HAP, car ceux-ci sont moins disponibles pour réagir dans les réactions précédemment évoquées (*Korfmacher et al., 1980b*). La composition de la matrice joue également un rôle important. En effet, des effets de compétition, ou à l'inverse de synergie, peuvent être observés en présence de plusieurs composés organiques initiaux. Par conséquent, les résultats obtenus en laboratoire, sur des eaux de composition donnée, doivent par la suite être validés sur des eaux réelles (eaux de surface, souterraines, ou usées). Enfin, il convient de prendre en compte, dans toutes les réactions précédentes, la compétition possible des sous-produits d'oxydation sur l'absorption des photons et la consommation d'oxygène ou de radicaux.

1.2.1.2. UV / H₂O₂

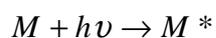
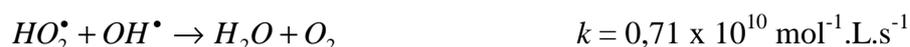
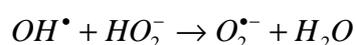
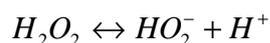
Une voie d'amélioration de l'efficacité d'oxydation d'un traitement par photolyse consiste en l'ajout de peroxyde d'hydrogène au milieu (on parle alors souvent de photolyse combinée). En effet, il se produit alors une photolyse du peroxyde d'hydrogène, donnant lieu à la formation de radicaux hydroxyles.

○ Mécanismes d'oxydation

Des longueurs d'onde UV de 200 à 280 nm provoquent la décomposition de H₂O₂, ce qui génère des radicaux hydroxyles, avec un rendement quantique de deux OH• formés par photon absorbé (d'après Legrini et al., 1993 ; Venkatadri et Peters, 1993) :



Cette production efficace et rapide de radicaux OH• permet d'initier des mécanismes radicalaires. Les principales réactions qui s'ensuivent sont les suivantes :



L'ensemble de ces réactions est illustré sur la **Figure III.2** en **annexe III**. Dans un tel système, la voie de dégradation prédominante des contaminants organiques (en particulier des HAP) est donc l'oxydation par les radicaux OH•. Ainsi, la vitesse de l'oxydation chimique du contaminant est limitée par la formation des radicaux hydroxyles. Par conséquent, il est important d'opérer dans des conditions qui permettent une photolyse efficace du peroxyde d'hydrogène.

○ Application

Le procédé UV/H₂O₂ est intéressant car relativement peu coûteux comme le montrent les nombreuses mises en œuvre de ce procédé à grande échelle. En effet, le surcoût engendré par l'utilisation de H₂O₂ reste inférieur au coût généré par une consommation électrique permettant d'assurer le même niveau d'oxydation avec une simple irradiation UV (Miller et al., 1988). De plus, ce système offre l'avantage d'une grande mobilité, ce qui permet de l'installer pour une courte période sur un site donné.

En outre, le procédé UV/H₂O₂ permet de dégrader une plus large variété de polluants que la simple photolyse. A titre d'exemple, la combinaison UV/H₂O₂ s'est avérée plus efficace pour dégrader le benzo[a]pyrène que la simple photolyse dans les mêmes conditions (Miller *et al.*, 1988). Toutefois, une complète minéralisation n'a pu être obtenue dans les conditions testées, et les sous-produits d'oxydation formés présentaient une certaine mutagénicité et toxicité. Par conséquent, pour que la combinaison UV/H₂O₂ soit un traitement de réhabilitation efficace des eaux contaminées par les HAP, les conditions de mise en œuvre doivent être correctement choisies. En effet, la vitesse de dégradation peut être influencée non seulement par la structure chimique du contaminant, mais aussi par la concentration en peroxyde d'hydrogène, l'intensité de la lumière UV, et, dans une moindre mesure, le pH de la solution. Ainsi, une augmentation de la concentration initiale en H₂O₂ et de l'intensité de la lumière UV conduisent à un accroissement de la vitesse d'oxydation, car une concentration plus élevée en OH[•] est générée en solution. Cependant, à des concentrations trop élevées en peroxyde d'hydrogène, il peut y avoir consommation des radicaux hydroxyles par le peroxyde d'hydrogène en excès. De plus, le pH de l'eau à traiter doit être contrôlé pour éviter la formation de précipités, susceptibles de réduire l'efficacité du rayonnement UV. Enfin, si l'eau brute comporte des particules en suspension ou des composés colorés, un pré-traitement sera nécessaire pour les éliminer avant la photolyse, sinon l'efficacité de celle-ci sera réduite. Par conséquent, d'un point de vue économique, il peut être plus avantageux dans certains cas de considérer le procédé UV/H₂O₂ comme une étape de pré-traitement, dont la finalité est l'augmentation de la biodégradabilité en vue d'une biodégradation ultérieure.

En ce qui concerne la réhabilitation de matrices solides, tels que les sols contaminés, les traitements basés sur la photolyse (UV ou UV/H₂O₂) sont d'une efficacité très limitée. En effet, les rayonnements UV ne peuvent pénétrer à l'intérieur de la matrice, limitant ainsi les réactions d'oxydation possibles.

1.2.2. Procédés basés sur l'ozonation

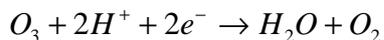
L'utilisation de l'ozone pour le traitement de l'eau potable date de 1906. Depuis, ce gaz est largement utilisé pour le traitement de l'eau potable ainsi que la détoxification des eaux usées ou encore comme traitement tertiaire de désinfection.

1.2.2.1. L'ozone et sa génération

L'ozone a été découvert en 1839 par C. F. Schombain qui l'a nommé ainsi d'après le verbe grec " οζω " (qui signifie " sentir "). Ce gaz, incolore ou légèrement bleuté, a en effet une odeur particulière très facilement reconnaissable (*Horvath et al., 1985*). Sa structure moléculaire est un triangle isocèle avec un angle de $127^\circ (\pm 3^\circ)$ (**Figure III.3 en annexe III**), une base large de 0,224 nm et des côtés de même longueur, 0,126 nm ($\pm 0,002$ nm) (*Horvath et al., 1985*).

L'ozone est un gaz instable dans l'air qui se décompose lentement en oxygène moléculaire (*Peleg, 1976*) ; ainsi, son temps de demi-vie dans l'atmosphère est d'environ 12 h (*Wei, 1986*). Toutefois, sa décomposition est accélérée lorsque la température augmente, ainsi qu'avec le taux de dilution de l'ozone dans l'air (*Benson et Axeworhty, 1959*).

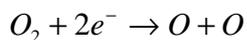
Comparé à l'oxygène, l'ozone est 1,5 fois plus dense et 13 fois plus soluble dans l'eau. En outre, l'ozone constitue un oxydant très puissant, son potentiel rédox étant de 2,07 V/ENH (à 25°C), alors que celui du chlore n'est que de 1,36 V/ENH (à 25°C). Le couple d'oxydo-réduction en présence est le suivant :



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



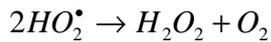
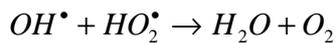
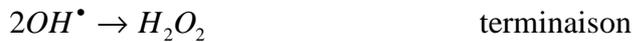
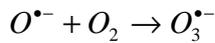
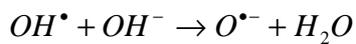
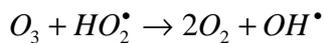
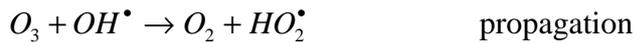
Par conséquent, une énergie de 34 kcal est nécessaire pour la production d'une mole d'ozone. La voie la plus courante de génération de l'ozone est celle par décharge électrique dans un plasma froid (*Glaze, 1987*). Il se produit alors les réactions suivantes :



L'ozone peut être produit, soit à partir d'oxygène pur, soit à partir d'air (éventuellement enrichi en oxygène) avec un rendement environ deux fois plus faible.

1.2.2.2. L'ozonation simple

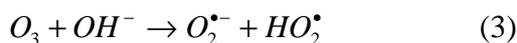
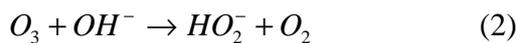
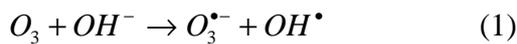
L'ozone est relativement instable dans l'eau et subit une décomposition assez rapide. Ainsi, à 20°C, le temps de demi-vie de l'ozone dans l'eau est d'environ 20-30 min (Wei, 1986). Peleg (1976) a proposé les réactions suivantes pour rendre compte de la décomposition de l'ozone en solution aqueuse :



où HO_2^\bullet est en équilibre acido-basique avec $O_2^{\bullet-}$:



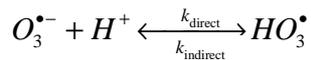
La décomposition de l'ozone est accélérée en milieu basique, avec trois réactions d'initiation possibles qui ont été proposées (Tomiyasu et al., 1985 ; Staehelin et Hoigné, 1982) :



Des études complémentaires ont permis de considérer la seconde réaction comme étant la plus vraisemblable en solution aqueuse (Tomiyasu et al., 1985 ; Staehelin et Hoigné, 1982). Les réactions intervenant dans la décomposition de l'ozone dans l'eau peuvent donc être écrites comme suit, en tenant compte du pH de la solution considérée (Von Gunten, 2003) :



En milieu de $\text{pH} \leq 8$:



avec $k_{\text{direct}} = 5 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ et $k_{\text{indirect}} = 3,3 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$.



En milieu de $\text{pH} \geq 8$:



avec $k_{\text{direct}} = 2,1 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ et $k_{\text{indirect}} = 3,3 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$.



La phase d'initiation conduit à la formation d'espèces radicalaires, en particulier le radical hydroxyle, susceptibles ensuite d'accélérer la décomposition de l'ozone par des réactions de propagation. Ces radicaux peuvent également réagir avec des substrats organiques et/ou inorganiques présents dans le milieu (*Hoigné et Bader, 1976*).

O Mécanismes d'oxydation

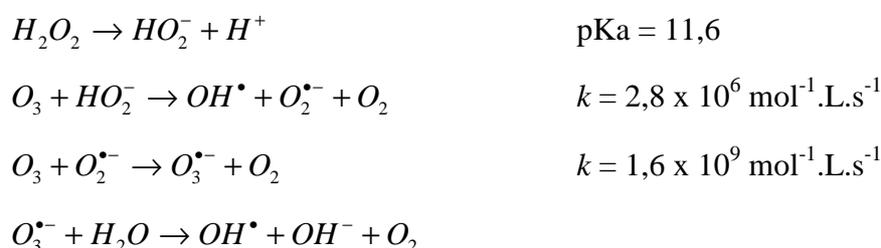
L'oxydation de composés organiques par ozonation peut se faire selon les deux voies suivantes (*Hoigné et Bader, 1978, 1979 et 1983*) : (1) une oxydation directe par l'ozone moléculaire dissous en solution aqueuse, (2) une oxydation indirecte par les radicaux hydroxyles, générés lors de la décomposition de l'ozone moléculaire (**Figure III.4 en annexe III**). Les réactions directes par O_3 sont hautement sélectives et relativement lentes (de l'ordre de la minute), alors que les réactions radicalaires sont extrêmement rapides (quelques microsecondes) et non sélectives. L'ensemble de ces réactions est illustré sur la **Figure III.5 en annexe III**. Les sous-produits formés seront éventuellement différents selon qu'ils ont été produits par ozonation directe ou par oxydation radicalaire. Ainsi, en raison du pouvoir oxydant très élevé des radicaux hydroxyles, une oxydation plus avancée est généralement observée par les mécanismes radicalaires.

O Application

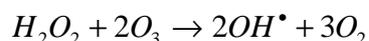
Certains composés demeurent réfractaires à une oxydation directe par l'ozone, alors qu'ils sont susceptibles de réagir avec les radicaux OH^{\bullet} . Par conséquent, en traitement des eaux, l'ozonation est de préférence mise en œuvre dans des conditions qui favorisent les mécanismes radicalaires, c'est-à-dire la décomposition de l'ozone. Pour cela, l'ozone est le plus souvent combiné, soit à une irradiation UV, soit au peroxyde d'hydrogène, soit à une combinaison des deux.

1.2.2.3. O₃ / H₂O₂

Les études précédentes ayant montré que la décomposition de l'ozone dans l'eau est accélérée en présence de HO₂⁻, base conjuguée du peroxyde d'hydrogène, l'ajout de H₂O₂ permet donc de faciliter la formation des radicaux dans le milieu. Pour cette raison, le couplage O₃/H₂O₂, plus souvent cité sous le nom de procédé Peroxone, est très utilisé dans le traitement des eaux. En fait, l'accélération de la décomposition de l'ozone aqueux par H₂O₂ a été initialement observée par Weiss (1935). Les travaux de Taube et Bray (1940) montrant une réaction lente en milieu acide (i.e. pH 2), alliés à ceux de Staehelin et Hoigné (1982) faisant état d'une accélération de cette réaction au-delà de pH 5, ont permis d'en déduire que seule la forme ionisée de H₂O₂ permet la décomposition de l'ozone, et de proposer les réactions suivantes :



Il s'ensuit la réaction bilan :



O Mécanismes d'oxydation

L'ensemble des réactions susceptibles de permettre la dégradation de contaminants en solutions aqueuses est rassemblé dans la **Figure III.6** en **annexe III**. Les réactions radicalaires sont prépondérantes dans le milieu. Toutefois, une oxydation par l'ozone moléculaire n'est pas à exclure dans certaines conditions. Ainsi, pour les HAP, une étude a montré que leur destruction se fait majoritairement par l'ozone moléculaire, puisqu'aucune amélioration de la dégradation n'a pu être obtenue en combinant O₃/UV, O₃/H₂O₂, O₃/H₂O₂/UV (*Trapido et al., 1995*).

O Application

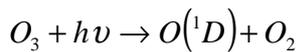
Ce procédé est appliqué dans le traitement des eaux de surface et des eaux souterraines. Son utilisation est particulièrement appropriée pour le traitement des eaux qui sont relativement imperméables aux UV.

1.2.2.4. O₃ / UV

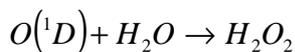
L'ozonation combinée au rayonnement UV est un procédé utilisé depuis les années 1970.

O Mécanismes d'oxydation

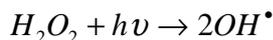
Un processus en deux étapes a été proposé. Tout d'abord, il y a homolyse de l'ozone induite par la lumière ($\lambda \leq 315$ nm), pour donner un atome d'oxygène à l'état excité :



Celui-ci, en solution aqueuse, réagit alors avec une molécule d'eau pour former du peroxyde d'hydrogène (en phase gazeuse, la réaction de l'atome d'oxygène avec l'eau donne directement des radicaux hydroxyles) :



Les radicaux hydroxyles peuvent ensuite être générés, soit par décomposition de l'ozone en présence de HO₂⁻, soit par photolyse de H₂O₂ (**Figure III.7 en annexe III**) :



O Application

Ce procédé semble être de nos jours le plus fréquemment utilisé pour dégrader une large gamme de composés dans les eaux, notamment pour éliminer les composés organiques réfractaires et toxiques, les bactéries et les virus. Cependant, la littérature contient de nombreux rapports contradictoires sur l'efficacité de cette méthode d'oxydation liés aux problèmes mécanistiques, ainsi qu'aux difficultés de dissoudre et de photolyser l'ozone avec une grande efficacité. De plus, son application aux eaux très chargées en particules ou composés colorés est délicate, en raison de la moindre efficacité de l'irradiation UV.

1.2.2.5. O₃ / H₂O₂ / UV

L'ozonation couplée à la fois au rayonnement UV et au peroxyde d'hydrogène assure une meilleure décomposition de l'ozone que les deux procédés précédents, d'où une meilleure génération des radicaux, en particulier du radical hydroxyle. Ce procédé combine en effet plusieurs voies de formation des radicaux hydroxyles, et offre de ce fait de plus larges applications. Il peut en particulier être utilisé pour le traitement d'eaux usées de pH variables, colorées ou troubles. Toutefois, comme tout procédé mettant en œuvre l'ozone, ses

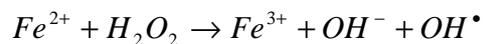
performances sont étroitement liées à une dissolution efficace du gaz O₃ dans la solution aqueuse. En outre, le coût global de ce procédé est très élevé, et son application reste donc limitée à des cas bien spécifiques.

1.2.3. Procédés basés sur le réactif de Fenton

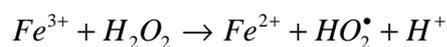
Bien que le réactif de Fenton ait été découvert à la fin du 19^{ème} siècle, son application comme procédé d'oxydation pour détruire des composés toxiques n'a pas été expérimentée avant la fin des années 1960. Le système de Fenton classique consiste en un simple mélange de deux réactifs, le fer ferreux et le peroxyde d'hydrogène. D'autres systèmes Fenton ont été développés ces dernières années pour améliorer les performances de ce procédé, et réduire le coût d'utilisation dans certains cas. Il s'agit des procédés photo-Fenton et électro-Fenton.

1.2.3.1. Fe²⁺ / H₂O₂

La réaction principale, permettant la génération dans le milieu de radicaux hydroxyles et des réactions radicalaires en chaîne, est la suivante :



Le fer ferrique généré peut ensuite réagir avec le peroxyde d'hydrogène pour régénérer le fer ferreux. :



Cette seconde réaction est cinétiquement moins rapide que la première, et présente un optimum en milieu acide. L'étape limitante est la formation initiale d'un complexe hydroperoxyde du fer(III), Fe(OOH)²⁺, en milieu très acide, alors qu'en milieu acide dilué ou neutre le fer(III) a tendance à s'hydrolyser.

○ Mécanismes d'oxydation

Les mécanismes sont détaillés dans le **chapitre 2**. Globalement, la stœchiométrie est de deux molécules de H₂O₂ consommées pour une molécule de fer(II). Toutefois, la réaction entre le fer(III) et H₂O₂ étant beaucoup plus lente que la réaction initiale, le fer(II) est grandement consommé dans ce système. En outre, la présence de grandes quantités initiales en réactifs réduit l'efficacité du système car à la fois H₂O₂ et le fer(II) peuvent réagir avec les radicaux hydroxyles formés. C'est pourquoi certains procédés ont été développés afin de limiter les

quantités de fer ajoutées, tout en assurant une régénération efficace du fer, pour limiter le coût du traitement (procédés photo-Fenton et électro-Fenton).

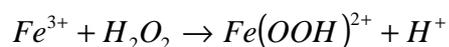
O Application

De nos jours, le réactif de Fenton est souvent utilisé pour traiter des eaux usées provenant d'industries diverses (colorants, pesticides, additifs du plastique, préservation du bois et du caoutchouc, etc.). En effet, ce réactif a montré des résultats prometteurs pour la dégradation d'une grande variété de contaminants en solutions aqueuses (*Barbeni et al., 1987 ; Sedlack et Andren, 1991a ; Sedlack et Andren, 1991b ; Pignatello, 1992 ; Murphy et al., 1989*). Il permet en règle générale de dégrader les polluants organiques en composés moins toxiques (et dans certains cas de les minéraliser), et d'augmenter la biodégradabilité. Par conséquent, il peut être considéré, soit comme un traitement unique, soit comme un pré-traitement avant une étape de biodégradation. En outre, il peut être appliqué non seulement au traitement des eaux usées, mais aussi à la réhabilitation de matrices solides contaminées, tels que des boues ou des sols (*Watts et al., 1990*). Concernant la réhabilitation de sols contaminés, le réactif de Fenton est probablement plus efficace pour des traitements sur place (par exemple un réacteur ou des unités de traitement) que pour des traitements *in situ* car la réaction nécessite une agitation vigoureuse des contaminants et des réactifs. Une étude a montré que le coût du peroxyde d'hydrogène représentait seulement 5% environ du coût total, qui inclut les coûts d'excavation, de main d'œuvre, d'ajustement du pH, d'échantillonnage et d'analyse (*Watts, 1992*). Cependant, l'application du réactif de Fenton a été avant tout étudiée à l'échelle du laboratoire et son utilisation sur le terrain est relativement limitée.

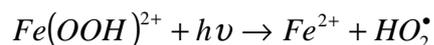
1.2.3.2. Photo-Fenton

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

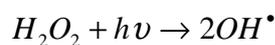
La **Figure III.8** en **annexe III** résume les principales réactions permettant d'initier la production de radicaux hydroxyles dans le système photo-Fenton. Le fer(III) en présence de peroxyde d'hydrogène forme un complexe en milieu très acide :



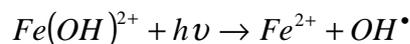
Sous l'effet des photons ce complexe génère dans le milieu du fer(II) qui, par réaction avec le peroxyde d'hydrogène présent, permet la production de radicaux hydroxyles selon les réactions :



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



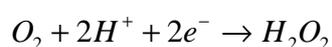
Lorsque le pH de la solution augmente (milieu faiblement acide), le fer(III) s'hydrolyse pour donner principalement $Fe(OH)^{2+}$ (entre pH 2,5 et 5 environ) (*Feng et Nansheng, 2000*). De la même manière, celui-ci assure la formation de fer(II) et de radicaux hydroxyles sous l'effet des rayonnements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



Cette réaction permet d'expliquer la photo-oxydation de composés organiques avec le simple système Fe^{3+}/UV (i.e. sans ajout de H_2O_2). Toutefois, la production de radicaux, et donc la dégradation des polluants, est plus limitée avec un tel système qu'en présence de H_2O_2 . Une fois la production de radicaux initiée, les réactions de propagation et de terminaison sont ensuite similaires à celles du système Fenton (voir **chapitre 2**). Les contaminants organiques sont dégradés très majoritairement par réaction avec les radicaux hydroxyles, entités les plus oxydantes et les plus réactives présentes dans le milieu.

1.2.3.3. Electro-Fenton

Récemment, des procédés électrochimiques (souvent appelés électro-Fenton) ont été développés afin de générer *in situ* le fer(II) et/ou le peroxyde d'hydrogène dans le milieu, selon les demi-réactions rédox :



En choisissant judicieusement le potentiel imposé à la cathode, il est possible de réduire uniquement le fer(III), le peroxyde d'hydrogène étant alors ajouté au milieu. Pour des potentiels imposés plus réducteurs, à la fois le fer(III) et l'oxygène sont réduits simultanément à la cathode.

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



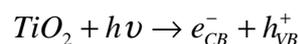
Ce procédé présente donc l'avantage de minimiser en théorie les réactions de compétition qui consomment des radicaux hydroxyles, en produisant dans le milieu en continu les réactifs nécessaires. Plusieurs types d'électrodes ont été utilisés. La réduction du fer(III) a souvent été réalisée sur des cathodes en carbone (*Brillas et al., 1996 ; Oturan et al. 2000*). Une nappe de mercure a également été mise en œuvre dans certaines applications (*Oturan et al., 1999 ; Ventura et al., 2002*).

1.2.4. Procédés basés sur l'utilisation de semi-conducteurs

L'oxydation de polluants par la photocatalyse hétérogène, tel le procédé TiO₂/UV, a été l'objet de nombreuses études depuis quelques années. Une excellente revue bibliographique est d'ailleurs parue concernant les applications des semi-conducteurs en photocatalyse (*Hoffmann et al., 1995*).

○ Formation des espèces réactives

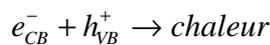
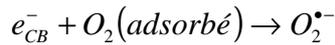
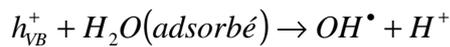
La structure électronique des semi-conducteurs est caractérisée par une bande de valence entièrement remplie, et une bande de conduction complètement vide. Sous l'effet d'une irradiation UV, dont l'énergie des photons est supérieure ou égale à la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction, un électron de la bande de valence passe dans la bande de conduction (noté e^-_{CB}), laissant un trou dans la bande de valence (noté h^+_{VB}) :



L'énergie des photons doit donc être adaptée à l'absorption du semi-conducteur, et non à celle des contaminants à oxyder comme c'est le cas dans un procédé de photolyse homogène. Pour TiO₂, la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction étant de 3,02 eV, cela impose un rayonnement tel que $\lambda \leq 400$ nm (*Herrmann, 1999*).

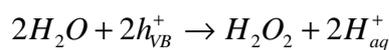
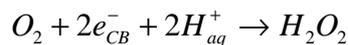
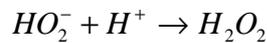
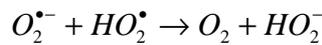
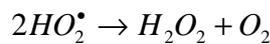
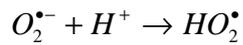
Les entités formées peuvent ensuite se recombiner, être piégées, ou réagir à la surface du catalyseur, soit avec un accepteur d'électrons (i.e. oxydant), soit avec un donneur d'électrons

(i.e. réducteur). Ainsi, des radicaux hydroxyles sont formés à la surface du catalyseur par oxydation des molécules d'eau adsorbées, des ions hydroxydes ou des groupements titanols de surface (-TiOH) (**Figure III.9** en **annexe III**). Les radicaux superoxydes et perhydroxyles sont également formés par les réactions entre les électrons et l'oxygène adsorbé. En fait, les principales réactions mises en jeu sont les suivantes (*Wen et al., 2002*) :

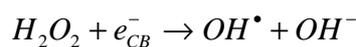
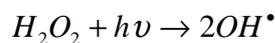


La recombinaison des électrons et des trous est le principal facteur limitant les vitesses d'oxydation des substrats organiques.

En milieu aqueux, la réaction qui génère OH^\bullet à partir des groupes OH^- présents à la surface du dioxyde de titane est très importante. De plus, du peroxyde d'hydrogène peut être formé dans la solution ou à l'interface solide-liquide grâce aux réactions suivantes :



Le radical OH^\bullet peut donc être formé de nouveau à partir du peroxyde d'hydrogène généré, selon les réactions (*Hua et al., 1995 ; Ollis et al., 1991*) :



○ Mécanismes d'oxydation

Les entités e_{CB}^- et h_{VB}^+ peuvent toutes deux contribuer directement à la dégradation de composés organiques à la surface du catalyseur, car leur potentiel est suffisant pour réduire ou oxyder respectivement de nombreuses molécules organiques : entre +0,5 et -1,5V/ENH, et entre +1 et 3,5 V/ENH respectivement (*Hoffmann et al., 1995 ; Wen et al., 2002*). En outre, ils

participent à la formation de radicaux dans le milieu. Ainsi, les trous peuvent réagir avec des ions hydroxydes ou des molécules d'eau pour former les radicaux hydroxyles, tandis que les électrons de la bande de conduction sont captés par des molécules d'oxygène pour générer des radicaux $O_2^{\bullet-}$ ou du peroxyde d'hydrogène en présence de protons (**Figure III.10 en annexe III**). Les espèces radicalaires formées jouent un rôle essentiel dans l'oxydation des substrats en solution (*Wen et al., 2002*). En fait, en vue d'une minéralisation, les espèce oxydantes les plus réactives dans un tel système sont h^+_{vB} et OH^\bullet .

Lors de l'oxydation des contaminants, le processus peut être décomposé en plusieurs étapes (*Herrmann, 1999*) : (1) transfert du contaminant du fluide vers la surface du semi-conducteur, (2) adsorption du contaminant sur ce dernier, (3) réaction en phase adsorbée, (4) désorption du(es) produit(s) formé(s), (5) élimination de ces produits de l'interface fluide/semi-conducteur. Un point majeur de ce procédé est donc que la réaction photocatalytique proprement dite se déroule en phase adsorbée. En fait, sous l'effet de l'irradiation UV, il a pu être montré que l'adsorption se produit spontanément. L'étape de vitesse limitante est la réaction des radicaux hydroxyles adsorbés avec le composé organique adsorbé.

La dégradation des composés dépend d'un certain nombre de paramètres : la nature du semi-conducteur et sa concentration dans la solution, la porosité des particules, la concentration dans le milieu des donneurs et accepteurs d'électrons (en particulier la concentration en oxygène dissous, anions et cations), l'intensité du rayonnement UV, le pH de la solution, et la température.

TiO₂ a été largement étudié à des concentrations de l'ordre de 1 à 5 g.L⁻¹. Ce semi-conducteur est biologiquement et chimiquement inerte, stable (en milieu acide et basique), insoluble, non toxique et moins coûteux que d'autres catalyseurs (ex : ZnO, Fe₂O₃, CdS ou ZnS). Sa forme anatase apparaît comme la plus photoactive. Ce semi-conducteur peut être utilisé soit en suspension, soit immobilisé (*Tanaka et al., 1992 ; Pelizzetti et al., 1990 ; Ollis et al., 1991*). Il joue véritablement le rôle de catalyseur puisqu'aucun changement significatif de son activité n'a pu être observé après une utilisation répétée.

La présence dans le milieu d'oxygène et d'eau est souvent essentielle pour la dégradation photocatalysée et la minéralisation de polluants organiques, car cela favorise la génération de radicaux comme indiqué par les réactions précédentes. De plus, la présence dans la solution d'anions oxydants (i.e. ClO_2^- , ClO_3^- , IO_4^- , BrO_3^-) peut accélérer la dégradation comme observé pour le 4-chlorophénol (*Martin et al., 1995*). Cet effet résulte certainement du piégeage par ces oxydants d'électrons de la bande de conduction, favorisant ainsi l'oxydation

du polluant par les trous de la bande de valence. Pour la même raison, la présence de cations métalliques favorise l'oxydation. Ainsi la présence d'ions Cu^{2+} à de faibles concentrations ($< 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) accélère la dégradation par TiO_2/UV du monocrotophos, un insecticide organophosphoré (Hua et al., 1995).

○ Application

Ce procédé a reçu beaucoup d'attention ces dernières années en raison de son efficacité à dégrader nombre de polluants dans les eaux, et ce dans des conditions relativement douces (pas de chauffage) (Ollis et al., 1991 ; Herrmann, 1999). Plusieurs études ont évalué l'efficacité du procédé TiO_2/UV pour le traitement de mélanges de contaminants dans des eaux usées, des sols ou de l'air. Toutefois, malgré les nombreux travaux menés ces quinze dernières années sur la dégradation de composés organiques par TiO_2/UV , il existe peu de publications concernant la dégradation des HAP par ce procédé. En raison de leur très faible solubilité dans l'eau, les HAP seront préférentiellement adsorbés à la surface du catalyseur tout au long de la réaction. Ainsi, une étude récente fait état de la minéralisation du pyrène en solution aqueuse, après adsorption du contaminant sur le semi-conducteur (Wen et al., 2003). Ce procédé présente l'avantage de pouvoir être utilisé avec de la lumière artificielle ou la lumière du soleil, ce qui évite l'utilisation des lampes UV ou à xénon, avec des vitesses de dégradation comparables (Herrmann, 1999). Mais, malgré son efficacité, il ne permet pas toujours d'assurer une minéralisation dans des temps raisonnables. Ainsi, par exemple, l'acide cyanurique a été identifié comme produit ultime de l'oxydation photocatalytique de triazines (Pelizzetti et al., 1990). De plus, il est peu indiqué pour le traitement des eaux usées industrielles hautement contaminées ou pour le traitement de sols contaminés à grande échelle, en raison d'une perte d'efficacité due à la présence de substrats compétitifs, d'anions et de cations dissous, et du manque de pénétration de la lumière pour les sols ou les eaux usées industrielles.

1.2.5. Comparaison des différents procédés

Pour les différents AOP présentés, les principales réactions d'initiation assurant la production dans le milieu de radicaux hydroxyles sont récapitulées dans le **Tableau III.1** en **annexe III**. Tous ces procédés donnant lieu à une oxydation par les radicaux, les sous-produits générés devraient être similaires après oxydation des HAP par ces AOP (dans le cas de procédés d'ozonation, des sous-produits formés par une attaque directe de l'ozone moléculaire peuvent

également apparaître partiellement dans le milieu). Par conséquent, le choix d'un procédé se fera en fonction de son efficacité à générer les radicaux hydroxyles, de sa simplicité de mise en œuvre, de son coût, et de sa sensibilité aux conditions expérimentales (notamment au pH du milieu ou à la présence de composés organiques et inorganiques).

En ce qui concerne les procédés d'ozonation, leur coût est relativement élevé. En effet, leur mise en œuvre nécessite la production de l'ozone et son stockage sur site en raison de son instabilité. En outre, un dispositif de mise en contact avec l'ozone est nécessaire et le réacteur doit être conçu de manière à optimiser la dissolution de l'ozone gazeux dans la phase liquide. Seul l'ozone dissous réagit avec les composés présents dans le milieu, soit directement, soit après décomposition. La faible solubilité et la faible vitesse de transfert de masse de l'ozone sont donc particulièrement limitantes pour la dégradation à grande échelle de déchets industriels.

A l'inverse, le peroxyde d'hydrogène présente de nombreux avantages comparé à l'ozone, puisqu'il est disponible commercialement, thermiquement stable, facile à stocker, et très soluble dans l'eau. Le couplage UV/H₂O₂ est donc séduisant par sa simplicité de mise en œuvre, et de nombreuses unités de traitement à grande échelle ont déjà été mises en place. Toutefois, en pratique, il reste inapplicable aux matrices qui contiennent des composés susceptibles d'absorber fortement les rayonnements (ex : composés colorés, particules), car alors la photolyse de H₂O₂ devient plus difficile, d'où une très faible production de radicaux dans le milieu. Pour cette raison, l'utilisation des rayonnements UV reste limitée à la réhabilitation des eaux contaminées, et à des eaux relativement peu chargées. Dans le cas de la photocatalyse hétérogène, un autre inconvénient avec des matrices chargées réside en l'adsorption possible de composés sur les particules de TiO₂, susceptible de modifier les propriétés photocatalytiques du semi-conducteur (*Hykrdová et al., 2002*). La réhabilitation d'eaux usées ou de matrices solides nécessite donc de faire appel à d'autres procédés.

Le réactif de Fenton Fe²⁺/H₂O₂ offre l'avantage d'être applicable à tout type de matrice (liquide ou solide), et d'être d'une mise en œuvre très simple puisqu'il ne nécessite aucun appareillage particulier (i.e. pas d'ozoneur ni de lampe UV). Son coût, essentiellement dû au peroxyde d'hydrogène, peut être réduit en optimisant la quantité de H₂O₂ ajoutée. En fait, l'un des désavantages majeurs de ce procédé réside en sa forte sensibilité à la composition du milieu. En effet, la présence dans le milieu d'anions inorganiques ou de complexants organiques modifie la spéciation du fer. Par conséquent, les propriétés des espèces du fer peuvent être différentes (en particulier les potentiels rédox des couples en présence, ainsi que la photoréactivité de ces espèces), conduisant ainsi dans certains cas à une moindre efficacité

du système. Ce point est discuté plus en détail dans le **chapitre 2**. De plus, ce procédé est très sensible au pH du milieu, son efficacité optimale étant obtenue pour des pH entre 2 et 4 (**chapitre 2**). Ceci implique dans certains cas une étape de pré-traitement pour ajuster le pH, ainsi qu'une application délicate de ce procédé à des matrices dont le pouvoir tampon est élevé (ex : sols alcalins). Enfin, la nécessité de rajouter suffisamment de fer(II) pour assurer une dégradation poussée des polluants peut conduire à la production de boues de fer, susceptibles d'adsorber une partie des contaminants, mais qui nécessitent une élimination ultérieure appropriée.

1.2.6. Conclusion

Les procédés d'oxydation chimiques sont efficaces pour l'élimination de contaminants persistants et peu biodégradables, tels les HAP. Ils peuvent être mis en œuvre comme traitement unique (ex : minéralisation ou formation de sous-produits moins toxiques que les composés parents), ou être combinés avec d'autres méthodes de traitement afin d'atteindre une efficacité maximale et un moindre coût. Il est ainsi envisageable de coupler deux procédés d'oxydation chimique pour certaines applications particulières. Plus souvent, l'oxydation par un procédé AOP est suivie d'une étape de traitement biologique, car elle permet d'améliorer la biodégradabilité.

Les matrices réhabilitées par ces procédés sont très variées, tant pour les eaux (eaux souterraines, de surface, ou usées) que pour les matrices solides (sols, sédiments, boues résiduaires). Toutefois, comme nous l'avons mentionné auparavant, il convient de choisir le procédé le mieux adapté à une application donnée. Ainsi, par exemple, pour la réhabilitation de matrices gazeuses, la photolyse simple s'impose. En revanche, dans le cas de matrices solides contaminées, le réactif de Fenton paraît le plus judicieux puisqu'il permet la dégradation de nombreux contaminants généralement présents dans les sols, et parce que les procédés photochimiques ne sont pas directement applicables. Pour les eaux, tout dépendra de la composition de celles-ci.

1.3. Application à la réhabilitation de matrices contaminées par des HAP

La réhabilitation de matrices contaminées par des composés organiques apolaires, tels les HAP, est un processus complexe en raison des phénomènes de rétention de ces composés sur

diverses phases solides susceptibles d'être présentes (ex : la matière organique naturelle dissoute ou les particules en suspension présentes dans les eaux, ou la matrice elle-même si celle-ci est solide). Pour cette raison, nous avons choisi de présenter les résultats reportés dans la littérature en distinguant les études menées sur les matrices liquides de celles menées sur les matrices solides. Les produits d'oxydation identifiés seront détaillés dans la **partie 1.4**.

1.3.1. Matrices liquides

L'application des procédés d'oxydation avancée pour le traitement des eaux naturelles contaminées par les HAP et le traitement des eaux usées a été peu étudiée. La majorité des études a été réalisée sur des solutions aqueuses dopées ou en présence d'un solvant organique. Or, il est important de dissocier les réactions en solutions aqueuses pures et en présence d'un solvant organique car les rendements et les vitesses de dégradation, ainsi que les produits d'oxydation formés, peuvent être différents. En effet, le solvant organique peut modifier la réactivité des HAP et les produits d'oxydation formés peuvent être extrêmement variés en fonction de la nature du solvant utilisé. Nous allons donc, dans un premier temps, présenter les différentes études traitant de la dégradation des HAP dans un solvant organique ou dans un mélange eau/solvant organique. Puis, nous exposerons les résultats concernant les HAP dans des eaux synthétiques dopées. Enfin, nous présenterons brièvement les quelques exemples d'application à des eaux naturelles contaminées par les HAP et des eaux usées.

1.3.1.1. En présence d'un solvant organique

Les facteurs limitants dans l'étude en solutions aqueuses sont les problèmes analytiques liés à la faible solubilité des HAP dans l'eau et à leur tendance prononcée à s'adsorber sur les surfaces et les particules en raison de leur fort caractère hydrophobe. Pour cette raison, de nombreuses études ont été réalisées en présence d'un mélange eau/solvant organique ou dans un solvant organique pur. En effet, il est bien connu que l'ajout d'un solvant organique permet d'améliorer considérablement la solubilité de composés hydrophobes dans l'eau. Ceci autorise des concentrations initiales en substrats organiques hydrophobes plus élevées, ce qui permet de s'affranchir d'une étape de pré-concentration avant analyse.

Quatre procédés d'oxydation ont été répertoriés pour la dégradation des HAP dans un solvant organique pur ou dans un mélange eau/solvant organique : la photolyse simple, la photolyse combinée (UV/H₂O₂), le réactif de Fenton, et le procédé TiO₂/UV. **L'annexe IV** reprend les

résultats obtenus pour les 16 HAP classés prioritaires par l'EPA, avec notamment rassemblés les conditions opératoires selon les études, les rendements et les constantes de vitesse de dégradation estimées. L'ozonation n'apparaît pas dans cette annexe car les études menées ne font pas état des rendements de dégradation ni des constantes de vitesse, mais plutôt des produits d'oxydation formés (voir **partie 1.4**).

1.3.1.1.1. Photolyse

La photolyse des HAP dans des solvants organiques a été étudiée depuis plus de 50 ans. Il est généralement admis que ce processus d'oxydation est considérablement accéléré en présence de photo-initiateurs.

Low et al. (1987) ont étudié la photolyse d'un mélange de sept HAP dans six solvants organiques de polarités différentes, et ils ont observé des différences de réactivité importantes. Ainsi, aucune dégradation du phénanthrène n'a pu être obtenue (même après 5 h). A l'inverse, le benzo[a]anthracène est le plus facilement dégradé ($t_{1/2} < 8$ min). Puis vient le benzo[a]pyrène ($t_{1/2} = 13-17$ min dans des solvants polaires ou moyennement polaires, $t_{1/2} = 56-66$ min dans des solvants apolaires comme l'hexane et le toluène). Le benzo[k]fluoranthène et le dibenzo[a,h]anthracène ont des réactivités proches ($t_{1/2} < 3$ h dans l'acétone et le méthanol, $t_{1/2} = 2-5,2$ h dans le dichlorométhane, $t_{1/2} \sim 6$ h dans le toluène, $t_{1/2} \sim 9$ h dans l'acétonitrile, $t_{1/2} > 40$ h dans l'hexane). La réactivité de l'acénaphthène est très variable selon le milieu : proche de celle du benzo[a]pyrène dans le dichlorométhane et l'acétonitrile ($t_{1/2} < 1$ h), mais la plus faible de tous les HAP dans le méthanol. Le fluoranthène est quant à lui peu réactif, certainement en raison de sa structure (HAP « non alternant ») : $t_{1/2} = 12$ jours dans l'acétonitrile, $t_{1/2} \sim 2$ h dans l'acétone et le méthanol.

Sanders et al. (1993) ont obtenu un ordre de réactivité à peu près similaire lors de la photolyse par lumière artificielle d'un mélange de dix HAP dans l'acétonitrile. Les rendements et les vitesses de dégradation suivent l'ordre ci-après : anthracène > benzo[a]pyrène >> pyrène >> dibenzo[a,h]anthracène > phénanthrène > benzo[k]fluoranthène = benzo[g,h,i]pérylène >> fluoranthène. L'anthracène est dix fois plus enclin à être dégradé par irradiation UV que le benzo[k]fluoranthène et le benzo[g,h,i]pérylène, et 26 fois plus que le fluoranthène. Cependant, la dégradation des HAP par la lumière artificielle est plus lente que par l'irradiation UV, sauf pour le fluoranthène pour lequel le temps de demi-vie dans l'acétonitrile est de 2 jours après photolyse par la lumière artificielle, et de 12 jours après irradiation UV.

Korfmacher et al. (1980) ont observé des résultats presque similaires pour un mélange de cinq HAP dans la cyclohexanone : photolyse rapide de l'anthracène, du pyrène et du benzo[a]pyrène, et dégradation nettement plus lente pour le phénanthrène et le fluoranthène. Mais le pyrène est plus rapidement dégradé que le benzo[a]pyrène.

La photolyse des HAP dans un mélange eau/méthanol ou eau/éthanol semble beaucoup plus rapide que dans le solvant organique pur. En effet, Chen et al. (1996) ont étudié la photolyse de huit HAP, seuls en solution dans un mélange eau/méthanol 50/50, et observé des temps de demi-vie compris entre 0,35 et 23 min pour tous les HAP. La réactivité suit l'ordre : benzo[a]pyrène ~ benzo[a]anthracène ~ anthracène > dibenzo[a,h]anthracène > chrysène ~ phénanthrène > pyrène >> naphthalène. Des résultats similaires ont été obtenus par Sabaté et al. (2001), avec des temps de demi-vie compris entre 2 et 13 min lors de la photolyse simple de 4 HAP seuls dans un mélange eau/éthanol 75/25 (v/v). La réactivité suit l'ordre : fluorène ~ phénanthrène > pyrène > benzo[k]fluoranthène. Une dégradation plus rapide est possible en combinant l'irradiation UV et l'ajout de peroxyde d'hydrogène.

Au vu de ces résultats, il apparaît que la vitesse de photolyse dépend de la structure des HAP, ainsi que de la polarité et la réactivité du solvant. Plus le solvant est polaire, plus la vitesse de dégradation des HAP est rapide. De plus, le milieu a aussi un effet sur les sous-produits d'oxydation formés (*Low et al., 1987*). Les différences observées entre les études peuvent être dues à des variations des périodes d'irradiation, de source et d'intensité.

1.3.1.1.2. Réactif de Fenton

L'acénaphthylène, l'anthracène et le benzo[a]pyrène (seuls, en solution dans l'éthanol 100%) sont totalement dégradés par le réactif de Fenton à des concentrations élevées en peroxyde d'hydrogène et ions ferreux (*Lee et al., 2001a*). Il est intéressant de remarquer que, pour le benzo[a]pyrène, qui est parmi ces HAP le plus cancérigène et le moins biodégradable, la quantité de peroxyde d'hydrogène nécessaire pour sa complète dégradation est trois fois moins élevée que pour les deux autres HAP. Le fluorène est moins réactif vis-à-vis des radicaux hydroxyles car on n'observe que 32% de dégradation après 3 h de réaction.

Lee et al. (2002) ont étudié la dégradation d'un mélange de 5 HAP à hauts poids moléculaires dans un mélange eau/éthanol (40/60). Excepté pour le benzo[b]fluoranthène qui n'est dégradé que de 14,6% en 24 h, les autres HAP sont presque totalement dégradés après ce laps de temps. Les constantes de vitesse d'oxydation du pseudo-premier ordre du benzo[a]pyrène et du dibenzo[a,h]anthracène sont similaires ($k=0,297 \text{ j}^{-1}$ et $0,209 \text{ j}^{-1}$ respectivement). Celle du

benzo[k]fluoranthène est dix fois plus faible. La réactivité suit donc l'ordre : benzo[a]pyrène ~ dibenzo[a,h]anthracène > benzo[k]fluoranthène >> benzo[b]fluoranthène.

Si on compare la dégradation de l'anthracène par le réactif de Fenton dans l'éthanol et dans l'eau, on observe que le rendement de dégradation est plus élevé dans l'éthanol (99,9%) que dans l'eau (10,8%) (*Lee et al., 1998*). L'ajout du solvant organique permet d'augmenter la solubilité de l'anthracène qui est relativement faible dans l'eau pure.

1.3.1.1.3. TiO₂/UV

Ireland et al. (1995) ont étudié la dégradation par le procédé TiO₂/UV d'un mélange de 16 HAP dans une solution de triéthylamine (TEA)/eau 1/2 (v/v). Pour tous les HAP, sauf le phénanthrène, la dégradation suit une loi cinétique du pseudo-premier ordre. Les résultats montrent que l'acénaphthylène, l'anthracène et le dibenzo[a,h]anthracène (et dans une moindre mesure le benzo[a]pyrène et le benzo[k]fluoranthène) sont rapidement dégradés ($t_{1/2} \leq 6,8$ h) par rapport au fluorène qui semble réfractaire au traitement ($t_{1/2} = 380$ h). La réactivité suit l'ordre ci-après : anthracène > acénaphthylène = dibenzo[a,h]anthracène > benzo[a]pyrène ~ benzo[k]fluoranthène > benzo[b]fluoranthène > fluoranthène = indéno[1,2,3-c,d]pyrène > benzo[a]anthracène > benzo[g,h,i]pérylène > pyrène >> chrysène > naphthalène >> acénaphthène >> fluorène. Dans l'ensemble, la dégradation des HAP est lente. Ceci peut être dû à la concentration limitée en oxygène dans le milieu. En effet, en l'absence d'une concentration suffisante en composés accepteurs d'électrons, le processus de recombinaison électron/trou sur le semi-conducteur devient prédominant, ce qui diminue considérablement la concentration en radicaux hydroxyles. De plus, il est probable que les radicaux hydroxyles soient significativement consommés par la triéthylamine qui est 3 à 4 fois plus concentrée que les HAP. Enfin, Hykrdová et al. (2002) ont montré que les sous-produits d'oxydation pouvaient inhiber la dégradation des HAP. En effet, ils ont observé que la dégradation du naphthalène par TiO₂/UV a lieu en deux étapes. La première étape très rapide (10 min) suit une loi cinétique du pseudo-premier ordre. Puis la vitesse de dégradation diminue brusquement et devient très lente. Ces résultats peuvent s'expliquer par la complexation de la surface du catalyseur par les intermédiaires formés lors de la dégradation du naphthalène. En effet, les intermédiaires contenant des groupements -CHOH, -C=O et -COOH peuvent se lier aux atomes de titane à la surface du catalyseur. Les ligands de tels complexes peuvent être, soit oxydés par les trous, soit réduits par les électrons générés photochimiquement sur les particules de TiO₂. La photoactivité de telles particules de TiO₂ complexées à leur surface est

donc considérablement diminuée et, par conséquent, la vitesse de dégradation du substrat va fortement décroître (*Hykrdová et al., 2002*).

Swallow et al. (1995) ont étudié la dégradation par le procédé TiO₂/UV de l'acénaphthylène et du pyrène, séparément, dans un mélange eau/N-méthylpyrrolidinone (NMP) 10/90 (v/v). La disparition suit également une loi cinétique du pseudo-premier ordre par rapport au substrat.

1.3.1.1.4. Comparaison des procédés

La dégradation des HAP par photolyse, le réactif de Fenton ou la photocatalyse hétérogène suit une loi cinétique du pseudo-premier ordre. Dans l'ensemble, l'irradiation UV (avec ou sans ajout de peroxyde d'hydrogène) semble être le procédé le plus efficace pour dégrader les HAP en présence de solvant organique. La dégradation par le réactif de Fenton ou le procédé TiO₂/UV est beaucoup plus lente.

Les HAP à hauts poids moléculaires tels que le benzo[a]pyrène, le dibenzo[a,h]anthracène et le benzo[k]fluoranthène sont parmi les HAP les plus efficacement dégradés quel que soit le procédé d'oxydation utilisé. L'anthracène et le benzo[a]anthracène sont également bien dégradés. Par contre, on observe une dégradation moindre des HAP à faibles poids moléculaires tels que le naphthalène, l'acénaphthène et le phénanthrène (sauf exceptions). Les HAP « non alternants », tels le fluoranthène et le benzo[b]fluoranthène, sont faiblement dégradés par photolyse et par le réactif de Fenton.

1.3.1.2. Dans les eaux

Les AOP sont couramment utilisés pour le traitement de nombreux contaminants dans les eaux naturelles et les eaux usées industrielles. La performance du procédé est principalement régie par la concentration en OH[•] produits dans le milieu réactionnel. Celle-ci est affectée par la composition des eaux traitées, en particulier les anions inorganiques tels que les bicarbonates et les chlorures. Pour cette raison, nous aborderons en premier lieu le traitement des eaux synthétique dopées, puis celui des eaux naturelles, avant de terminer par celui des eaux usées.

1.3.1.2.1. Eaux synthétiques dopées

1.3.1.2.1.1. Photolyse

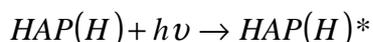
Plusieurs études ont été menées sur la photolyse des HAP dans des eaux synthétiques dopées, mais celles concernant les HAP à hauts poids moléculaires sont rares (**annexe V**).

A l'exception de l'acénaphène, les rendements de dégradation des HAP dans une solution dopée par de la créosote (i.e. un distillat de goudron de houille, utilisé pour la conservation du bois) sont inférieurs à ceux obtenus pour la photolyse des HAP individuels. Il est possible qu'en présence de plusieurs HAP, il y ait compétition pour l'absorption de la lumière (*Lehto et al., 2000a*). Le pré-traitement par photolyse modifie la biodégradabilité des HAP. Ceci est dû à la formation de produits plus facilement biodégradables après irradiation UV. La vitesse de biodégradation de l'acénaphène dans la créosote après un pré-traitement par photolyse est 2 fois plus élevée que pour l'échantillon non irradié après 2 jours d'incubation. Les vitesses de biodégradation de l'anthracène pré-irradié, seul ou dans la créosote, sont respectivement 1,5 et 2,4 fois plus élevées que sans pré-irradiation. L'amélioration de la biodégradabilité due au pré-traitement par photolyse est considérable pour le fluorène et le pyrène. En effet, la biodégradation du fluorène non irradié est stoppée après quelques jours d'incubation alors que la dégradation du fluorène pré-irradié est presque totale après 7 jours d'incubation. Dans la créosote, la constante de vitesse de biodégradation du fluorène non pré-irradié est plus élevée que pour le fluorène seul. Il est probable qu'il y ait une amélioration de la biodégradabilité des HAP à hauts poids moléculaires dans des mélanges tels que la créosote par co-métabolisation. *Lehto et al. (2000a)* ont observé que l'efficacité de dégradation des HAP seuls dans l'eau suit l'ordre : fluorène ~ acénaphylène ~ anthracène > phénanthrène > naphthalène > pyrène. Dans la créosote, une différence est observée. Dans ce cas, le naphthalène est aussi rapidement dégradé que l'acénaphène, et le phénanthrène est aussi lentement dégradé que le pyrène. Dans la créosote, le naphthalène est facilement dégradé car il a la meilleure solubilité dans l'eau.

Lehto et al. (2000b) ont observé que l'oxygène n'avait que peu d'effet sur la vitesse de photolyse de l'anthracène, du pyrène, du benzo[a]anthracène et du dibenzo[a,h]anthracène. Par conséquent, il semblerait que le mécanisme prépondérant dans la photolyse de ces HAP dans l'eau ne mette pas (ou peu) en jeu l'oxygène moléculaire. Ceci est cohérent avec la formation, à partir de la molécule de HAP à l'état excité, du radical cation, qui réagirait ensuite par exemple avec l'eau. Leur dégradation est rapide dans tous les cas, et suit une loi cinétique du premier ordre. Les constantes de vitesse sont légèrement plus élevées à pH 5,6 qu'à pH 7,6, sauf dans le cas de l'anthracène. A l'inverse, *Mill et al. (1981)* ont observé une inhibition importante de la photolyse (à 313 et 366 nm) du benzo[a]anthracène et du benzo[a]pyrène en l'absence d'oxygène dans la solution aqueuse. De même, *Sigman et al. (1998)* ont noté un ralentissement de la dégradation du pyrène en l'absence d'oxygène. En

réalité, ces résultats contradictoires montrent que le rôle de l'oxygène n'a pas été clairement appréhendé.

Une étude plus récente a tenté de mieux comprendre l'influence de la structure des HAP sur les mécanismes mis en jeu. Ainsi, Miller et Olejnik (2001) ont observé que la présence d'oxygène affecte la dégradation du fluorène, alors qu'à l'inverse l'absence d'oxygène diminue l'efficacité de dégradation du benzo[a]pyrène et du chrysène. D'autre part, l'ajout de *ter*-butanol (piège à radicaux) diminue le rendement et la vitesse de dégradation du chrysène, et dans une moindre mesure ceux du benzo[a]pyrène, alors qu'il est sans effet pour le fluorène. Par conséquent, le mécanisme de photolyse du fluorène doit être différent de celui du benzo[a]pyrène et du chrysène. Si l'on s'en réfère au schéma réactionnel décrit dans la **partie 1.2**, la première étape est l'absorption d'un photon par la molécule de HAP :

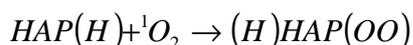
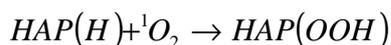


Par contre, trois voies initiales de dégradation sont ensuite possibles : (1) retour à l'état initial, (2) formation d'un radical cation, (3) attaque par une molécule d'oxygène à l'état singulet.

Pour expliquer leurs résultats, Miller et Olejnik (2001) suggèrent que, pour le benzo[a]pyrène et le chrysène, la voie (2) est suivie de la formation de l'anion superoxyde qui, par la suite, forme du peroxyde d'hydrogène puis des OH[•] :



Le rôle de l'oxygène peut également être lié à l'oxydation des HAP par l'oxygène singulet :



Par ailleurs dans leur étude, Miller et Olejnik (2001) ont observé une dégradation des HAP plus rapide en milieu acide, la distribution électronique des composés étant sensible au pH du milieu.

Chen et al. (2000) ont étudié l'effet de la structure des HAP sur l'efficacité de leur photolyse dans l'eau. Ils en ont conclu que les HAP ayant une grande polarisabilité moléculaire moyenne, ainsi qu'un poids moléculaire et une chaleur de formation élevés, tendent à avoir des rendements quantiques de photolyse faibles. Ces derniers suivent l'ordre : naphthalène > benzo[a]anthracène ~ anthracène > pyrène > benzo[a]pyrène > fluoranthène. Il apparaît que la photolyse est moins efficace pour le fluoranthène, HAP « non alternant », dont le rendement quantique diminue significativement de 313 nm à 366 nm. L'ajout de peroxyde d'hydrogène

peut permettre d'accélérer la vitesse de dégradation comme observé pour le phénanthrène (Wang *et al.*, 1995).

Sigman *et al.* (1996) ont montré que, dans une solution de méthanol purgée avec de l'air ou de l'azote, l'acénaphthylène n'était pas dégradé après plus de 4 h d'irradiation à des longueurs d'onde supérieures à 340 nm. Par contre, le temps de demi-vie de l'acénaphthylène après photolyse dans une eau aérée sous les mêmes conditions d'irradiation et à la même concentration initiale est seulement de 30 min. Ceci confirme bien la plus grande réactivité des HAP lorsque la polarité du milieu est importante.

1.3.1.2.1.2. Ozonation

L'ozonation du pyrène, phénanthrène et benzo[a]pyrène dans l'eau suit une loi cinétique du second ordre et la dégradation est très rapide (Butkovic *et al.*, 1983). Ces résultats ont été confirmés par la suite, l'ozonation permettant de dégrader complètement le pyrène dans l'eau en 1 min (Corless *et al.*, 1990). La loi cinétique d'ordre global 2 est également vérifiée pour le naphthalène (Legube *et al.*, 1986b). En milieu neutre, la dégradation est accélérée en raison de l'intervention de réactions radicalaires. Par contre, la vitesse d'ozonation de l'indeno[1,2,3-c,d]pyrène diminue lorsque le pH augmente, ce qui tend à montrer que le mécanisme pour ce composé procède essentiellement par une attaque de l'ozone moléculaire (Mehandjiev *et al.*, 1999).

De même, Trapido *et al.* (1995) ont montré que l'ozone permet l'oxydation de nombreux HAP. En effet, tous les HAP étudiés, y compris les HAP à hauts poids moléculaires, sont totalement dégradés après quelques minutes d'ozonation. Les constantes de vitesse de réaction sont du second ordre ($4,2 \times 10^3$ - $5,3 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$), et la réactivité est la suivante : benzo[a]pyrène > pyrène > anthracène > phénanthrène > fluoranthène > benzo[g,h,i]pérylène > fluorène. Les constantes de vitesse du pyrène et du phénanthrène sont similaires à celles obtenues par Butkovic *et al.* (1983). Cependant, des différences sont observées pour le benzo[a]pyrène lorsque sa concentration initiale est faible. Lorsque celle-ci est supérieure à sa solubilité (ex : $10,3 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), le temps de demi-vie est augmenté par trois et la constante de vitesse est de $1,7 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$, valeur proche de celle obtenue par Butkovic *et al.* (1983). Les constantes de vitesse de réaction sont plus élevées en milieu acide ou neutre qu'en milieu basique. De plus, les couplages $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ou O_3/UV n'améliorent pas la dégradation des HAP. Par conséquent, les HAP sont principalement oxydés par l'ozone moléculaire dans ces conditions. Ceci a été confirmé par Mehandjiev *et al.* (1999), qui ont montré que la vitesse d'ozonation de l'indeno[1,2,3-c,d]pyrène diminue quand le pH augmente de 5 à 9.

1.3.1.2.1.3. Réactif de Fenton

Le réactif de Fenton est efficace pour le traitement des HAP en solutions aqueuses. Ainsi, le phénanthrène et le benzo[a]pyrène peuvent être minéralisés par ce procédé, et le naphthalène et l'anthracène oxydés en produits plus polaires dont certains sont solubles dans l'eau, et donc susceptibles d'être rapidement dégradés par des microorganismes (*Kelley et al., 1991*).

Nadarajah et al. (2002) ont observé un pH optimal pour la dégradation de l'anthracène, celle-ci pouvant être totale si les concentrations en réactifs ajoutés sont suffisantes. La disparition de l'anthracène et du benzo[a]pyrène (à 50 mg.L⁻¹) augmente significativement en présence de certains surfactants non ioniques (ex : Biosoft EN600, Sorbax PMO-20). En augmentant la solubilité des HAP, les surfactants améliorent leur disponibilité pour l'oxydation chimique et la biodégradation. Le couplage oxydation par Fenton / biodégradation est 2 à 4 fois plus efficace respectivement pour les deux HAP étudiés que le traitement par le réactif de Fenton ou la biodégradation seuls. Les produits formés ne sont pas toxiques envers les microorganismes car on observe 85% de dégradation des HAP.

1.3.1.2.1.4. TiO₂/UV

Pramauro et al. (1998) ont étudié la photocatalyse hétérogène du naphthalène en solution aqueuse. Une dégradation totale est observée après 30 min d'irradiation. Aucune dégradation significative ne se produit en l'absence des particules d'oxyde de titane, indiquant que les réactions de photocatalyse sont prépondérantes dans le système. La loi cinétique est du pseudo-premier ordre. La présence dans le milieu d'un surfactant (le Brij-35, non ionique) ralentit la dégradation. Ceci peut s'expliquer par la compétition entre le HAP et le surfactant pour s'adsorber sur le semi-conducteur, ainsi que par la meilleure solubilisation du naphthalène qui diminue son adsorption. Un ralentissement de la dégradation en solution aqueuse a pu être observé, probablement lié à une modification de la surface des particules de semi-conducteur en présence des sous-produits d'oxydation (*Hykrdová et al., 2002*).

Wen et al. (2002) ont confirmé l'efficacité des particules de TiO₂ pour la photocatalyse du phénanthrène en solution aqueuse, puisqu'une minéralisation rapide et complète a pu être mise en évidence. L'efficacité reste la même pour le pyrène préalablement adsorbé sur les particules de semi-conducteur (*Wen et al., 2003*).

1.3.1.2.2. Eaux naturelles

Parmi les eaux naturelles, on distingue les eaux souterraines, qui contiennent de faibles concentrations en sels dissous et en composés organiques, et les eaux de surface, plus

chargées en sels et matière organique (dissoute ou particulaire). Ces eaux sont le plus souvent traitées dans un but de production d'eau potable. Par conséquent, l'utilisation du réactif de Fenton n'est généralement pas souhaitable. En revanche, les autres procédés peuvent être appliqués.

Pour les eaux souterraines, la photolyse combinée (i.e. UV/H₂O₂) est majoritairement utilisée, comme le montrent les nombreuses unités de traitement actuellement en fonctionnement. Quelques exemples d'application sont donnés dans le **Tableau 1.1**. Le procédé TiO₂/UV est également prometteur car de nombreuses études ont montré qu'il permettait la complète minéralisation d'une large gamme de contaminants.

Pour les eaux de surface, la composition de la matrice peut donner lieu à des résultats très différents de ceux obtenus avec une eau synthétique. En effet, la présence de substances initiateuses de réactions radicalaires peut accélérer la dégradation des HAP, alors qu'à l'inverse la présence de pièges à radicaux conduira à une inhibition de la dégradation. De la même manière, la présence de composés photo-initiateurs ou photo-inhibiteurs peut modifier les vitesses de dégradation par photolyse des HAP. En outre, la disponibilité des HAP est étroitement liée à la composition de l'eau, ceux-ci pouvant être solubilisés, associés à la matière organique dissoute, ou adsorbés sur les particules en suspension. Il est donc nécessaire d'adapter les conditions de mise en œuvre des procédés à la nature de l'eau à traiter.

L'effet des substances humiques ou fulviques a plus particulièrement été étudié, en raison de leur rôle sur la biodisponibilité des HAP. En effet, les substances humiques peuvent fixer les HAP pour former des complexes relativement stables à l'intérieur de leur structure macromoléculaire, par des interactions de type liaisons hydrogènes, π - π , et interaction hydrophobe (McCarthy et Jimenez, 1985). De plus, ces substances absorbent fortement la lumière et sont connues pour être, selon les cas, photo-initiateuses, initiateuses de réaction radicalaires, ou pièges à radicaux. Ainsi, Mill et al. (1981) ont observé un ralentissement de la photolyse du benzo[a]pyrène et du benzo[a]anthracène en présence de matière organique naturelle dans l'eau. De même, Lindsey et Tarr (2000a et 2000b) ont observé une inhibition de la dégradation par le réactif de Fenton du fluorène, du phénanthrène et du pyrène dans l'eau en présence d'acides fulviques (provenant de la rivière Suwannee) et d'acides humiques. Ils attribuent cela aux interactions HAP-acides fulviques ainsi qu'aux interactions fer-acides fulviques, et non à la consommation des radicaux (les chlorures présents dans leur milieu étant la principale source de piège à radicaux). Les sites de génération des radicaux seraient éloignés des sites où les HAP sont présents, et les radicaux seraient consommés avant de

pouvoir réagir avec les polluants. En suivant la photolyse du phénanthrène en présence de substances fulviques, Wang et al. (1995) ont pu montrer que l'effet des acides fulviques dépend fortement de leur source (probablement en raison de structures différentes).

Tableau 1.1 : Application des procédés UV et UV/H₂O₂ à la dégradation des HAP dans des eaux naturelles dopées.

	Procédé d'oxydation	HAP	Matrice	[HAP] ₀	T (°C)	% deg	<i>k</i>	<i>t</i> _{1/2}	Références
Naphtalène	UV/H ₂ O ₂	Naph	Eau souterraine contaminée	900 µg.L ⁻¹	-	89	-	-	Chevront et al., 1990
Benzo[a]anthracène	UV-366 nm	BaA	Eau naturelle + 1% acétonitrile	20 µg.L ⁻¹	23-28	-	13,4x10 ⁻⁵ s ⁻¹	-	Mill et al., 1981
	Lumière naturelle	BaA	Eau naturelle + 1% acétonitrile	20 µg.L ⁻¹	23-28	-	-	5 h	
Benzo[a]pyrène	UV-366 nm	BaP	Eau naturelle + 1-20%	13 µg.L ⁻¹	23-28	-	3,86x10 ⁻⁵ s ⁻¹	-	Mill et al., 1981
	Lumière naturelle	BaP	Eau naturelle + 1-20% acétonitrile	13 µg.L ⁻¹	23-28	-	2,79x10 ⁻⁴ s ⁻¹	0,69 h	

k : constante de vitesse de dégradation

*t*_{1/2} : temps de demi-vie

1.3.1.2.3. *Eaux usées*

En raison de leur charge en matière organique biodégradable, les eaux usées urbaines sont toujours traitées par biodégradation (les HAP se retrouvant dans les boues résiduelles). En revanche, les eaux usées particulières (ex : eaux usées industrielles, lixiviats de décharge, etc.) contenant des HAP sont traitées par des procédés AOP. Ces derniers peuvent être utilisés comme seul traitement, ou associés à un traitement de biodégradation (en tant que pré- ou post-traitement).

Ces eaux usées se caractérisent généralement par des concentrations élevées en composés organiques et sels dissous. La photolyse (UV et UV/H₂O₂) et la photocatalyse hétérogène (TiO₂/UV) ne sont donc pas viables économiquement, car elles nécessitent des intensités lumineuses élevées et des durées longues pour être efficaces. Ainsi, la photolyse d'eaux d'infiltration de sites de dépôt de déchets toxiques ne s'est pas avérée très efficace pour dégrader les HAP présents (Vollmuth et Niessner, 1995). De plus, il peut y avoir des interférences dues aux solides en suspension et sels dissous. Par conséquent, seuls l'ozonation et le réactif de Fenton se justifient.

1.3.1.2.3.1. *Ozonation*

Moerman et al. (1994) ont étudié l'ozonation des HAP dans une eau usée de carbonisation, préalablement traitée par des boues activées. Ils ont suivi la disparition des HAP contenus dans le filtrat (fraction soluble) ou adsorbés sur les particules en suspension. Un net abattement des HAP après ozonation est observé (entre 50 et plus de 70%), les concentrations en HAP restants dans le filtrat étant inférieures aux limites de détection. Les résultats pour le pyrène ne peuvent pas être interprétés car il est déjà initialement présent dans le filtrat à une concentration inférieure à sa limite de détection. Par contre, aucune disparition n'est observée pour le fluoranthène. On retrouve à nouveau la réactivité particulière des HAP « non alternants ». La disparition des HAP adsorbés sur les particules en suspension varie de > 33% (naphtalène) à 89% (fluoranthène et benzo[g,h,i]pérylène). L'ozonation permet donc d'éliminer efficacement les HAP présents dans une eau usée. De plus, leur adsorption à des particules en suspension n'inhibe pas leur dégradation.

Les eaux d'infiltration des sites de dépôt de déchets toxiques contiennent également des concentrations élevées en HAP. Le traitement par ozonation (O₃ et O₃/UV) a été étudié en laboratoire par Vollmuth et Niessner (1995). Les HAP sont efficacement dégradés par O₃ avec l'ordre de réactivité suivant : benzo[b]fluoranthène (7%) << chrysène (20%) = pyrène

(20%) < fluoranthène (29%) < benzo[k]fluoranthène (33%) < benzo[a]anthracène (36%) < phénanthrène (42%) < fluorène (63%) = benzo[a]pyrène (64%) < anthracène (73%) << dibenzo[a,h]anthracène = benzo[g,h,i]pérylène = indéno[1,2,3-c,d]pyrène (100%). A nouveau, les HAP « non alternants » sont les moins réactifs. Le procédé O₃/UV (pH 3) permet d'améliorer considérablement la dégradation des HAP les plus réfractaires à l'ozonation seule : la dégradation du benzo[b]fluoranthène est multipliée par 4,1, celle du chrysène par 2,2 et celle du fluoranthène par 2,4. Ceci est dû à la formation de radicaux hydroxyles. D'ailleurs, l'augmentation du pH à 7 accélère la dégradation, pour la même raison. Par contre, la combinaison O₃/UV inhibe la dégradation des trois HAP à hauts poids moléculaires qui étaient totalement dégradés par l'ozone seul, les rendements de dégradation du benzo[g,h,i]pérylène, dibenzo[a,h]anthracène et de l'indéno[1,2,3-c,d]pyrène ne sont plus que de 25, 50 et 63% respectivement. Par ailleurs, cette étude a permis de confirmer que la photolyse simple constitue un procédé peu efficace pour éliminer les HAP d'une eau usée, les rendements de dégradation observés étant très insuffisants (0-25%). Ceci est vraisemblablement imputable à une moins bonne photo-absorption des HAP dans ce milieu et/ou à la présence de composés compétiteurs ou photo-inhibiteurs.

Dans une étude plus récente, Kornmüller et Wiesmann (2003) ont pu montrer l'efficacité de l'ozonation pour traiter des émulsions eau-huile contaminées par des HAP (benzo[e]pyrène et benzo[k]fluoranthène).

1.3.1.2.3.2. Le réactif de Fenton

Il a pu être montré que des concentrations élevées en composés organiques peuvent être traitées par des concentrations élevées en peroxyde d'hydrogène sans un accroissement notable du coût total. De plus, la biodégradabilité est souvent augmentée ainsi. Par conséquent, le pré-traitement par le réactif de Fenton avant le traitement biologique est probablement le procédé le plus rentable pour le traitement des eaux industrielles, tout particulièrement dans le cas où ces dernières contiennent des contaminants réfractaires à la biodégradation mais pas à l'oxydation par le réactif de Fenton. Cependant, à notre connaissance, aucune application de ce procédé à des HAP dans des eaux usées n'a encore été reportée.

1.3.1.3. Conclusions

De nombreuses études ont montré que la photolyse des HAP était rapide dans des solvants organiques, dans des mélanges eau/solvant organique, et en solution aqueuse pure. La

dégradation suit une loi cinétique du premier ordre. Il en est de même pour le procédé TiO_2/UV . Par contre, la dégradation des HAP par ozonation (O_3 , O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ et $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) suit une loi cinétique du second ordre. Mais les études sur l'ozonation des HAP en solutions aqueuses sont souvent incomplètes et contradictoires. Enfin, le manque de données concernant le réactif de Fenton suggère la nécessité d'études pour évaluer son efficacité.

1.3.2. Les matrices solides

Deux types de traitement peuvent être mis en œuvre pour réhabiliter des sols ou sédiments contaminés : traitements *in situ*, et traitements *ex situ*. Ces derniers sont bien évidemment plus coûteux, puisqu'ils nécessitent l'excavation du sol ou du sédiment. Toutefois, les traitements *in situ* sont peu nombreux en raison de la difficulté de mise en œuvre et d'une dégradation souvent limitée. Dans le cas des boues résiduaires, la problématique est différente puisque ce type de matrice constitue un sous-produit du traitement des eaux usées.

1.3.2.1. Les sols

1.3.2.1.1. Traitements in situ

L'ozonation peut être envisagée comme procédé de réhabilitation *in situ* des sols, en faisant passer de l'ozone (gazeux) à travers une colonne de sol sec. Afin d'étudier la faisabilité de ce traitement, Eberius et al. (1997) ont étudié l'ozonation d'un sol artificiellement contaminé avec soit du pyrène, soit du benzo[a]pyrène marqués au ^{14}C , à 200 et 20 mg.kg^{-1} MS (matière sèche) respectivement (le sol a été gardé 2 mois à température ambiante et 4 mois à 4°C avant ozonation). Après 1 h d'ozonation, 31 et 39% du pyrène et du benzo[a]pyrène respectivement sont minéralisés, et 30% des deux HAP sont dégradés en produits solubles dans la phase aqueuse. Une extraction du sol ozoné avec un solvant organique montre que 7% du pyrène et 17% du benzo[a]pyrène sont oxydés en produits moyennement polaires. Leurs résultats montrent donc la difficulté d'atteindre une minéralisation avec une oxydation par l'ozone moléculaire, car la réactivité des produits d'oxydation diminue au fur et à mesure que des groupements fonctionnels sont ajoutés à la structure aromatique.

1.3.2.1.2. Traitements ex situ

Le réactif de Fenton a été fréquemment utilisé pour dégrader des contaminants présents dans des sols excavés, soit comme seul traitement, soit associé à une biodégradation comme pré- ou post-traitement (**annexe VI**). En tant que procédé de pré-traitement, le réactif de Fenton minéralise les HAP ou les oxydes en produits plus polaires qui sont plus biodégradables. Comme procédé de post-traitement, il permet d'éliminer un certain nombre de HAP résistants à la biodégradation. Toutefois, à notre connaissance, ces études ont pour l'instant été menées seulement en laboratoire. L'efficacité du réactif de Fenton dépend principalement du volume et des concentrations en H_2O_2 et Fe^{2+} ajoutés (*Watts et al., 1990 ; Tyre et al., 1991*). Il semblerait que le coût principal de la réhabilitation provienne du coût de H_2O_2 (environ $0,35 \text{ euros.L}^{-1}$ pour 50% H_2O_2) (*Watts et al., 1999b*).

1.3.2.1.2.1. Traitement de HAP préalablement extraits des sols

Plusieurs études font état d'un pré-traitement du sol par une solution (le plus souvent organique) afin d'extraire les HAP présents, puis de l'application de certains procédés AOP à la solution ainsi obtenue. Le réactif de Fenton est le procédé le plus fréquemment appliqué pour dégrader les HAP dans la solution de lavage du sol.

Réactif de Fenton

Lee et Hosomi (2001b) ont proposé de laver plusieurs fois le sol avec de l'éthanol, de concentrer la solution éthanolique obtenue par distillation, et de traiter le distillat obtenu, concentré en polluants, par le réactif de Fenton. En opérant ainsi avec un distillat concentré ($60\text{-}110 \text{ mg.L}^{-1}$), une dégradation quantitative du benzo[a]pyrène a pu être obtenue, celle-ci suivant une loi cinétique du premier ordre (constante de vitesse estimée à $0,183 \text{ min}^{-1}$).

Saxe et al. (2000) ont quant à eux choisi de laver le sol avec une solution de surfactant, puis de traiter celle-ci ensuite par le réactif de Fenton. Avec les surfactants non ioniques testés (de type octylphenyl ethoxylate), environ 24% du surfactant restent fixés sur le sol. Les résultats qu'ils obtiennent sur un sol dopé montrent que le choix du surfactant est important pour permettre la dégradation des HAP, celui-ci pouvant également être oxydé par les radicaux. De plus, l'ajout de peroxyde d'hydrogène en plusieurs fois permet d'améliorer la dégradation.

Les résultats de Rababah et Matsuzawa (2002) suggèrent que le procédé photo-Fenton est efficace pour la dégradation du fluoranthène dans la solution organique (cyclohexane/éthanol) de lavage d'un sol dopé. Dans leurs expériences, seul le peroxyde d'hydrogène a été rajouté à la solution, le fer ferrique provenant du sol.

TiO₂/UV

Ireland et al. (1995) ont appliqué le procédé TiO₂/UV à une solution de HAP préalablement extraits d'un sol contaminé avec de la triéthylamine. La quasi-totalité du benzo[a]pyrène est dégradée (97%) après 24 h de traitement contre seulement 33% pour le chrysène. Il apparaît toutefois que les durées de traitement sont relativement longues.

Pramauro et al. (1998) ont quant à eux lavé un sol dopé avec du naphthalène avec une solution aqueuse d'un surfactant non ionique (Brij-35), et appliqué le procédé TiO₂/UV sur cette solution de lavage. La dégradation du naphthalène est plus faible dans une solution aqueuse de surfactant, ce qui indique que la matière organique co-extraite du sol subit également une dégradation photocatalytique et entre en compétition avec le polluant de ce fait.

1.3.2.1.2.2. Traitement sur des sols

Ozonation

Stehr et al. (2001) ont étudié l'ozonation comme pré-traitement d'un sol contaminé en vue d'une biodégradation ultérieure. Pour s'affranchir d'un effet possible des substances humiques, ils ont réalisé leur étude sur du sable dopé avec du phénanthrène (500-700 mg.kg⁻¹). En l'absence d'un pré-traitement par ozonation, 90% du phénanthrène sont dégradés par les microorganismes après 24 h d'incubation et après 48 h, tout le phénanthrène est dégradé. Le pré-traitement par ozonation inhibe la dégradation (seulement 75 à 80% de dégradation après 48 h d'incubation), et la totalité du phénanthrène n'est dégradée qu'après 4 jours. Ceci peut s'expliquer, soit par une inadaptation des microorganismes aux sous-produits d'oxydation, soit à la toxicité de certains de ces sous-produits formés. Quoi qu'il en soit, cette étude semble montrer que, en raison d'une consommation en ozone élevée et de l'inefficacité de la réaction, l'ozonation directe d'une matrice solide n'est pas applicable comme étape de pré-traitement avant la réhabilitation par un traitement biologique.

Réactif de Fenton

Lee et Hosomi (2001a) ont dans une première étude testé le réactif de Fenton directement en présence du sol, en ayant au préalable agité ce sol avec de l'éthanol pendant 24 h. Pour cela ils ont utilisé un sol simulé (particules d'andosol) dopé avec du benzo[a]anthracène (à 500 mg.kg⁻¹). Par comparaison avec un pré-traitement à l'eau, ou avec une solution de surfactant (dodécylsulfate de sodium 10⁻² mol.L⁻¹), seul le pré-traitement à l'éthanol (1 ml par g de sol) permet de rendre le polluant disponible en le désorbant, et celui-ci est ensuite efficacement (à 97%) dégradé par le réactif de Fenton. Ils ont de plus mis en évidence

l'avantage d'associer l'oxydation chimique à une biodégradation, en raison de la formation par oxydation de composés plus biodégradables que la molécule parent.

Ce type de traitement a ensuite été appliqué à des échantillons réels. Ainsi, les HAP ont pu être extraits d'un sol industriel très contaminé (29-105 mg.kg⁻¹), provenant d'une raffinerie de pétrole, par lavage à l'éthanol (agitation pendant 24 h), et dégradés ensuite dans cette solution par oxydation avec le réactif de Fenton (*Lee et al., 2002*). Plusieurs concentrations en réactifs ont été testées. Les meilleurs résultats sont obtenus avec 47% d'éthanol, 3,4 mol.L⁻¹ de peroxyde d'hydrogène et 0,094 mol.L⁻¹ d'ions ferreux. Dans ces conditions, 73% du benzo[b]fluoranthène sont dégradés, 98% du benzo[k]fluoranthène, 99% du benzo[a]pyrène et plus de 99% du dibenzo[a,h]anthracène. L'effet sur l'élimination des HAP des réactifs ajoutés suit l'ordre : éthanol > H₂O₂ > Fe²⁺. En effet, les HAP solubilisés réagissent plus facilement que les HAP adsorbés et la quantité de radicaux hydroxyles générés est en général proportionnelle à la quantité de peroxyde d'hydrogène ajouté. Excepté le benzo[b]fluoranthène, l'oxydation par le réactif de Fenton des HAP étudiés en présence d'éthanol suit une loi cinétique du pseudo-premier ordre. Le benzo[b]fluoranthène et le benzo[k]fluoranthène ont la même masse moléculaire et sont tous les deux composés de 4 cycles benzéniques et un cycle à 5 carbones. Leur différence de réactivité provient donc de leur différence de structure, le benzo[b]fluoranthène étant plus en amas et le benzo[k]fluoranthène étant plus linéaire. Il est intéressant de noter que le benzo[b]fluoranthène est presque 5 fois mieux dégradé dans la suspension sol/éthanol (73%) que dans l'éthanol seul (15%), de même que le benzo[k]fluoranthène (amélioration de la dégradation d'un facteur 1,3). Il est possible que cela soit dû à la matière organique du sol (i.e. acides humiques et fulviques), celle-ci pouvant dans certains cas favoriser les réactions radicalaires.

Kelley et al. (1991) ont appliqué le réactif de Fenton (0,02 mol.L⁻¹ de Fe²⁺ et 3 mol.L⁻¹ de H₂O₂) à un sol contaminé, le peroxyde d'hydrogène étant ajouté en continu sur une durée de 16 h. La plupart des HAP sont totalement éliminés (99%), y compris ceux avec six cycles benzéniques. Si au lieu d'un ajout en continu sur 16 h, le peroxyde d'hydrogène est ajouté en quatre fois sur quatre jours consécutifs, 88% des HAP sont éliminés. Par conséquent, il semble préférable d'ajouter ce réactif en continu. Les mêmes auteurs ont observé 87% de dégradation du benzo[a]pyrène dans du sable dopé en présence de 3 mol.L⁻¹ de H₂O₂ et 0,01 mol.L⁻¹ de Fe²⁺ (25% sont minéralisés, 50% oxydés en produits non polaires et 12% en produits polaires).

Martens et Frankenberger (1995) ont appliqué le réactif de Fenton (H_2O_2 à $1,4 \text{ mol.L}^{-1}$ et Fe^{2+} à $5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) sans modification du pH à un sol (pH 7) dopé avec 40 mg.L^{-1} de HAP, préalablement contaminé par du pétrole brut, et ayant une population microbienne native capable de minéraliser des composés comme les HAP. L'ajout du réactif de Fenton diminue dans un premier temps les populations bactériennes et fongiques du sol, mais elles vont récupérer sur une période de 5 à 10 jours (Martens et Frankenberger, 1994). Après 56 jours d'incubation, la minéralisation du benzo[a]pyrène est 8,5 fois plus élevée en présence du réactif de Fenton que sans. Par contre, aucune minéralisation du fluoranthène n'a été observée. Le pH du sol baisse un peu après ajout du réactif de Fenton mais la variation de pH est négligeable pendant la période d'incubation. Des expériences similaires sur le sol non dopé montrent une disparition de 38% du fluoranthène après 7 jours de traitement avec le réactif de Fenton. D'autre part, le pré-traitement (agitation pendant 3 h) avec une solution de surfactant (dodécylsulfate de sodium à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, soit 10 fois la concentration micellaire critique) avant ajout du réactif de Fenton améliore considérablement le rendement de disparition et diminue la durée de traitement (24 h au lieu de 7 jours). Si les concentrations en réactif de Fenton sont doublées en présence de surfactant, une disparition de 83% du fluoranthène est obtenue. Leurs résultats suggèrent également que le caractère hydrophobe et l'adsorption des HAP sur le sol limitent leurs vitesses de dégradation ($\log K_{ow}$ et $\log K_{oc}$ influençant significativement la dégradation des HAP par le réactif de Fenton). Pour corroborer cette hypothèse, Karickhoff (1981) a rapporté que l'adsorption ou le partage d'un contaminant organique avec la matière organique du sol était un facteur important influençant la dégradation du contaminant par le réactif de Fenton. Les contaminants dans le sol doivent être accessibles aux radicaux hydroxyles générés en solution aqueuse. Plus récemment, Watts et al. (2002) ont montré que la proximité des espèces réactives avec le benzo[a]pyrène adsorbé ou présent dans la phase liquide non-aqueuse était essentielle pour permettre sa dégradation.

Kawahara et al. (1995) ont appliqué le réactif de Fenton à une suspension aqueuse d'un sol contaminé par de la créosote. Ils ont observé une augmentation de l'extractabilité des HAP après seulement 1 h de traitement, qu'ils expliquent par la formation de complexes entre les HAP et le fer, diminuant ainsi les interactions HAP-sol. Au bout de 24 h, l'abattement est important pour tous les HAP présents initialement.

Nam et al. (2001) ont également appliqué le réactif de Fenton à une suspension aqueuse d'un sol dopé par plusieurs HAP. Dans leurs expériences, le peroxyde d'hydrogène a été ajouté en plusieurs fois, leurs expériences ayant montré qu'il était ainsi plus efficace que lorsqu'il était

rajouté en une seule fois. Un excès de ce réactif s'est avéré nécessaire pour dégrader les HAP (i.e. $[H_2O_2]_0/[Fe(II)]_0 = 10$). Le benzo[a]pyrène est l'un des composés les plus facilement oxydés (97% de dégradation, dont 18% de minéralisation), alors que l'anthracène et le chrysène sont relativement récalcitrants (40 et 12% de dégradation respectivement). Par contre, seulement 35% du benzo[a]pyrène sont éliminés dans le cas d'un sol industriel contaminé. L'ajout de complexants dans le milieu (catéchol ou acide gallique) permet d'effectuer l'oxydation sans modification du pH, et ainsi de coupler l'oxydation chimique à la biodégradation. Les meilleures performances sont obtenues en réalisant l'oxydation chimique après la biodégradation.

1.3.2.2. Les sédiments

A notre connaissance, seuls les travaux de Zeng et Hong (2002) font état de l'application des AOP pour la réhabilitation de sédiments. Ils ont étudié l'ozonation d'une suspension aqueuse de sédiment naturellement contaminé par du goudron de houille (30 g dans un litre de solution aqueuse). L'étude a été réalisée à pH 7 afin de permettre une oxydation par O_3 ainsi que par le radical hydroxyle. Les concentrations en HAP avant et après ozonation ont été déterminées dans les phases solide et humique du sédiment, aqueuse et gazeuse. Les résultats montrent que la majorité des HAP natifs se trouve dans la phase solide, et que 10 à 33% de certains HAP sont plus fortement liés à la phase humique (12% du naphthalène total, 33% du phénanthrène, 20% du pyrène et 10% du benzo[a]pyrène). L'ozonation permet de réduire efficacement les concentrations en HAP dans ces deux phases, malgré les fortes interactions entre les polluants et la phase humique. Ainsi, les abattements observés sont, après 2 h d'ozonation, de 67, 69, 62 et 55% pour le naphthalène, phénanthrène, pyrène et benzo[a]pyrène dans la phase solide, et de 62, 78, 81 et 50% pour ces mêmes composés dans la phase humique. Seul le naphthalène, le plus volatile et le plus soluble des HAP, est détecté sous forme de traces dans les phases gazeuse et aqueuse initialement, mais il disparaît après 2 h d'ozonation. Toutefois, cette étude a montré également que la matière organique et inorganique naturellement présente dans le sédiment peut réagir avec l'ozone et le consommer, et augmenter ainsi considérablement la quantité d'ozone nécessaire pour dégrader efficacement les HAP présents dans la matrice, ainsi que la durée du traitement. De plus, Zeng et Hong (2002) ont observé que la quantité de matière humique dissoute augmentait après ozonation, ce qui laisse supposer que l'ozone détruit en partie la matrice et contribue à la dissolution de matières humiques particulières ou colloïdales sur lesquelles les HAP peuvent s'adsorber, ce qui peut faciliter leur disponibilité

aux oxydants chimiques. Les auteurs ont également montré que le pré-traitement par ozonation améliorerait la disponibilité aux microorganismes et la biodégradabilité, malgré une augmentation de la toxicité dans la phase aqueuse après ozonation. Il semblerait donc qu'un pré-traitement par ozonation suivi d'un traitement biologique permette de réhabiliter des sédiments contaminés par des HAP.

1.3.2.3. Les boues résiduares

Les stations d'épuration d'eaux usées urbaines ou industrielles produisent de grandes quantités de boue qui contiennent de nombreux composés organiques et minéraux. La masse de boue produite est souvent volumineuse et visqueuse, avec une faible capacité de déshydratation. Cette boue est la plupart du temps mécaniquement déshydratée à l'aide de centrifugeuses ou de presses, mais ces procédés ne permettent pas d'atteindre des teneurs en matières sèches satisfaisantes. Or, l'utilisation de la boue comme amendement sur des sols agricoles étant de plus en plus limitée, le séchage et l'incinération sont largement employés. Cependant, ces techniques étant coûteuses, des procédés mettant en œuvre des oxydants chimiques ou des AOP ont été développés pour réduire la masse de boue et améliorer sa déshydratation (*Liu, 2003 ; Wei et al., 2003 ; Neyens et Baeyens, 2003*).

Ozonation

Plusieurs études font état de l'application d'un traitement par ozonation pour réduire le volume de boues (*Yasui et Shibata, 1994 ; Sakai et al., 1997 ; Kamiya et Hirotsuji, 1998 ; Egemen et al., 1999 ; Deleris et al., 2000 ; Dignac et al., 2000*). L'ozonation permet, d'une part de solubiliser la boue (destruction des solides en suspension), et d'autre part de la minéraliser (oxydation de la matière organique dissoute). Deleris et al. (2000) ont montré que plus de 50% du carbone obtenu après ozonation étaient facilement biodégradables et pouvaient être par la suite traités biologiquement. L'ozonation par intermittence est préférée à l'ozonation en continu car elle permet de réduire la production de boue de 50% avec seulement 30% de la dose d'ozone nécessaire pour une ozonation en continu (*Kamiya et Hirotsuji, 1998*). Le coût du procédé d'ozonation a été estimé plus faible que celui des procédés classiques de traitement des boues, en tenant compte de leur déshydratation et de leur élimination (*Yasui et al., 1996 ; Sakai et al., 1997*).

Réactif de Fenton

Le peroxyde d'hydrogène a également été appliqué à des boues afin de réduire leur volume et d'améliorer leur déshydratation (*Pere et al., 1993 ; Roques et al., 1984*). Neyens et al. (2002) ont étudié l'effet de la température, de la concentration en H_2O_2 , du pH et du temps de réaction sur la déshydratation de la boue. A de faibles températures ($<40^\circ C$), une concentration élevée en H_2O_2 ainsi qu'un temps de réaction relativement long sont nécessaires pour obtenir des résultats satisfaisants. Une augmentation de la température permet de raccourcir le temps de traitement et de réduire la quantité de H_2O_2 . Le pH optimal est compris entre 2,5 et 3. Suite à ces expériences, Neyens et al. (2002) ont appliqué le réactif de Fenton à des boues épaissies. Les résultats montrent qu'à pH 3, l'ajout de H_2O_2 et Fe^{2+} à $1,1 \times 10^{-2}$ et $1,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ respectivement, permet de réduire la matière sèche de 20% et améliore la déshydratation avec une réduction de 30% du volume total de la boue. Mustranta et Viikari (1993) ont étudié l'influence de l'oxydation par le réactif de Fenton des boues sur les caractéristiques de l'effluent obtenu. Ils ont observé une augmentation de la biodégradabilité du fait de la formation de sous-produits plus facilement oxydables et plus biodégradables tels que les acides carboxylique et formique, ou le formaldéhyde. Le traitement sans ajout de fer est aussi efficace en raison d'une teneur suffisante en fer dans la boue qui permet d'initier la réaction de Fenton.

1.3.2.4. Conclusion

Le réactif de Fenton semble prometteur pour la réhabilitation de matrices solides contaminées par des HAP. Toutefois, des études complémentaires sont nécessaires pour évaluer l'utilité et les conditions optimales requises pour une application du réactif de Fenton satisfaisante, particulièrement pour le traitement de sols contaminés. Parce que les propriétés physiques et chimiques des sols, ou les conditions, telles que le pH et les concentrations en substrats et en réactifs, peuvent fortement modifier la vitesse d'oxydation et la disponibilité des HAP, les effets de ces paramètres doivent être étudiés pour une application efficace de ce procédé.

1.4. Les sous-produits d'oxydation formés

La majorité des études suit uniquement la disparition des composés parents. Cependant, les intermédiaires ne doivent pas être négligés car ils prennent part au processus de dégradation et peuvent entrer en compétition avec les composés de départ pour les photons et les oxydants.

De plus, ils peuvent être plus toxiques que les composés parents, ce qui est préoccupant lorsque ces sous-produits sont réfractaires à l'oxydation. La nature de ces sous-produits, pour un HAP donné, va dépendre d'une part du procédé d'oxydation et de ses conditions de mise en œuvre, et d'autre part de la nature et composition de la matrice.

1.4.1. Photolyse

Les sous-produits identifiés reportés dans la littérature pour les HAP après photolyse simple sont rassemblés dans le **Tableau VII.1** en **annexe VII**.

○ *Sous-produits identifiés*

Les produits d'oxydation dépendent des voies de dégradation des HAP. La photolyse de l'acénaphthylène passe par la formation d'un radical cation et les principaux produits d'oxydation formés sont les dimères cis et trans, avec ou sans présence d'oxygène dans la solution aqueuse (*Sigman et al., 1996*). La présence d'oxygène diminue le rendement de dimérisation et modifie le rapport dimères cis/trans. D'autres produits sont détectés sous forme de traces, l'acénaphthénone, l'acénaphthène-1,2-dione, le 1,8-naphtalènedicarboaldéhyde et l'anhydride-1,8-naphtalique.

Les produits formés après 3 h d'irradiation du phénanthrène dans une solution aqueuse avec 5% d'hexane sont formés à partir du 9,10-epoxy-9,10-dihydrophénanthrène, lui-même formé par réaction du phénanthrène avec l'oxygène singulet (*Dowty et al., 1974*).

Le naphtalène est dans un premier temps oxydé en naphtol, immédiatement dégradé en naphtoquinone. Puis celle-ci se décompose en benzaldéhyde et acides phtalique et benzoïque. Après une irradiation ultérieure ou en présence de radicaux hydroxyles, le cycle aromatique est rompu pour former des acides carboxyliques aliphatiques de faibles poids moléculaires (*Tuhkanen et Beltrán, 1995*).

Afin de mieux appréhender les mécanismes de photolyse, les sous-produits d'oxydation ont également été soumis à la photolyse dans plusieurs études. Les sous-produits de photolyse du fluorène, en présence de 25% d'éthanol, sont plus résistants à la photolyse que le fluorène lui-même (*Sabaté et al., 2001*). En effet, le temps de demi-vie de la 9-fluorénone est de 28,8 min contre seulement 2 min pour le fluorène, et sa constante de vitesse de dégradation est 18 fois plus faible ($2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ contre $3,5 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ pour le fluorène).

La 9,10-anthraquinone est le produit majoritairement formé lors de la photolyse de l'anthracène, d'autres sous-produits ayant également été identifiés (*Lehto et al., 2003*). Sa

photolyse après 51 h conduit à la formation des 1-hydroxy- et 1,4-dihydroxy-9,10-anthraquinones. D'autres sous-produits de l'anthracène ont été étudiés. Après 20 h d'irradiation de la 9-anthrone, trois produits ont pu être identifiés : la 9,10-anthraquinone, et les 1-hydroxy- et 1,4-dihydroxy-9,10-anthraquinones. Après 6 h d'irradiation de la 1-hydroxy-9,10-anthraquinone, un seul produit d'oxydation est observé, la 1,4-dihydroxy-9,10-anthraquinone. Quand la 1,4-dihydroxy-9,10-anthraquinone est irradiée plus de 46 h, un seul produit est observé, l'acide 1,2-benzènedicarboxylique diisooctyle. Ce produit a également été identifié lors de l'ozonation du pyrène en solution aqueuse (Zeng *et al.*, 2000a). L'irradiation de la 1-isobenzofuranone pendant 22 h conduit à la formation du 4-éthoxybenzaldéhyde, et du 1,3-pentadiène ou 2-méthyl-1,3-butadiène.

Mallakin *et al.* (2000) ont observé plus de 20 produits d'oxydation formés après photolyse de l'anthracène par lumière artificielle, dont l'antraquinone, des hydroxyantraquinones, l'acide benzoïque, le benzaldéhyde et des phénols. Les 1-hydroxy-, 2-hydroxy-, 1,5-dihydroxy-, 1,8-dihydroxy-, et 2,6-dihydroxy-9,10-anthraquinones sont réfractaires à la photolyse. Par contre, la 9,10-anthraquinone, et ses dérivés 1,2-dihydroxy-, 1,3-dihydroxy-, 1,4-dihydroxy- et 1,2,4-trihydroxy-, sont dégradés par photolyse avec des temps de demi-vie de 1,8 à 7,3 h. La photolyse de l'antraquinone conduit à la formation de nombreuses hydroxy-9,10-anthraquinones et d'acides (phtalique, salicylique et benzoïque). La 1,2-dihydroxy-9,10-anthraquinone est rapidement dégradée ($t_{1/2}=3$ h) en acides benzoïques (Mallakin *et al.*, 1999). Les résultats indiquent que la photolyse de la 9,10-anthraquinone et des hydroxy-9,10-anthraquinones génère des mélanges similaires d'acides phtalique, salicylique, benzoïque et d'autres dérivés du phénol et de l'acide benzoïque. Aucune hypothèse n'a pu être avancée pour expliquer le fait que certaines hydroxy-9,10-anthraquinones sont stables alors que d'autres sont dégradées.

Après 24 h de photolyse de la 7,12-benzo[a]anthracène-dione, sous-produit de photolyse du benzo[a]anthracène, un seul produit est détecté, le dibutyl phtalate, identifié également comme un intermédiaire lors de l'ozonation du pyrène (Zeng *et al.*, 2000). Ce produit ne provient pas d'une contamination puisqu'il n'est pas détecté dans le blanc.

○ Toxicité-biodégradabilité des sous-produits formés

La 9,10-anthraquinone, principal produit d'oxydation de l'anthracène, est totalement dégradée après 14 jours d'incubation, sans temps de latence, alors que la biodégradation de l'anthracène ne démarre qu'après 40 jours. Ceci est en accord avec les résultats observés par Lee *et al.* (1998) qui ont montré que la 9,10-anthraquinone était plus rapidement biodégradée que

l'anthracène. Toutefois, la plupart des sous-produits de photolyse de l'anthracène se sont avérés phytotoxiques envers des lentilles d'eau, surtout la 2-hydroxy-9,10-anthraquinone (*Mallakin et al., 1999*).

La présence de sous-produits peut dans certains cas permettre un co-métabolisme, et ainsi faciliter la biodégradation d'autres composés. Ainsi, en présence de la 7,12-benzo[a]anthracène-dione, la biodégradation du benzo[a]anthracène est plus rapide avec un temps de latence de 17 jours (au lieu de 35 jours en l'absence du sous-produit). En revanche, la 7,12-benzo[a]anthracène-dione seule est dégradée à 79% après 92 jours alors que sa dégradation est nulle dans le mélange durant le même laps de temps.

Bien que la photolyse détruit 90% du benzo[a]pyrène, des sous-produits d'oxydation mutagènes et extrêmement toxiques peuvent persister car certains d'entre eux sont plus réfractaires à la photolyse que le composé de départ. Miller et al. (1988) ont observé la formation de composés oxygénés tels que des isomères méthoxylés, hydroxylés et dihydroxylés du benzo[a]pyrène. Il est aussi possible que des produits ayant une structure similaire à celle du 7,8-dihydrodiol-9,10-epoxy-benzo[a]pyrène, qui peut induire la formation de tumeur, soient formés. Cependant, après incubation dans un sol ou une boue résiduaire, les auteurs ont observé une nette diminution (10 à 100 fois) de la toxicité et de la mutagénicité. Cette étude semble donc montrer qu'un pré-traitement par photolyse (i.e. UV/H₂O₂), suivi d'un traitement biologique, permet d'éliminer les HAP et de réduire la toxicité. Les produits d'oxydation polaires de faibles poids moléculaires, tels que l'anhydride phtalique et l'acide benzoïque, sont minéralisés tandis que les autres produits sont susceptibles d'être fixés à la matrice humique du sol et de la boue (plus de 60%). Il est fort probable que de telles interactions retardent la minéralisation de ces composés.

1.4.2. Ozonation

Si l'ozone est efficace pour oxyder les HAP, la réaction conduit à la formation d'une multitude de sous-produits. Or, il y a un manque évident d'informations sur la nature des produits formés et leur toxicité. Les produits identifiés reportés dans la littérature sont rassemblés dans le **Tableau VII.3** en **annexe VII**.

O Sous-produits identifiés

Il y a deux voies principales d'attaque directe de l'ozone moléculaire sur les HAP : une cycloaddition 1,3 dipolaire sur une double liaison carbone-carbone, ou une attaque sur un carbone (substitution électrophile). La réactivité dépend de la structure de la molécule.

Le naphthalène est préférentiellement attaqué par addition sur la liaison 1,2, de même que le phénanthrène sur la liaison 9,10 (*Legube et al., 1986b*). Le pyrène est préférentiellement attaqué sur la liaison 4,5 (ou 9,10) alors que le carbone 1 a l'énergie la plus favorable pour une attaque électrophile. L'anthracène est lui préférentiellement attaqué sur les atomes de carbone 9 et 10 (*Pryor et al., 1983*).

L'ozone réagit avec le benzo[a]anthracène selon les deux voies simultanément, mais l'addition a lieu préférentiellement (*Yao et al., 1998a*). Les sites d'attaque de l'ozone sont les atomes 7 et 12, et la liaison 5,6 (*Pryor et al., 1983*). L'attaque de l'ozone sur les carbones 7 et/ou 12 donne des composés cétoniques ou hydroxylés (majoritairement la 7,12-benzo[a]anthracène-dione). L'attaque sur la liaison C=C en position 5,6 conduit au clivage du cycle pour former des produits du type phényles et naphtyles (principalement le 2-(2'-formyl)phényl-3-naphtaldéhyde). Ces produits sont observés pour un rapport de 0,29 mol O₃/mol de HAP, ainsi que des traces de dihydronaphtalène et d'acide phtalique. A des rapports supérieurs à 8,2 mol O₃/mol de HAP, seuls des composés dérivés de l'acide benzoïque sont détectés, les acides 2-formylbenzoïque, salicylique et phtalique. La vitesse d'ozonation du benzo[a]anthracène peut varier avec le pourcentage d'eau dans le milieu mais les produits d'oxydation formés restent inchangés. Les auteurs ont également montré que certains produits pouvaient provenir, dans une moindre mesure, d'une attaque électrophile du benzo[a]anthracène par le radical hydroxyle.

Des résultats similaires ont été obtenus pour l'ozonation du pyrène (*Zeng et al., 2000a*). Les sous-produits identifiés ont permis de montrer que l'attaque de l'ozone se fait initialement sur les liaisons 4,5 et 9,10, conduisant à une ouverture du cycle. Par la suite, l'oxydation se fait par l'ozone moléculaire ainsi que par les radicaux hydroxyles présents.

Brubaker et Hites (1998) ont étudié la réactivité de quelques HAP avec le radical hydroxyle généré par le procédé O₃/UV ($\lambda < 315$ nm) en présence d'eau vaporisée. La meilleure réactivité de l'acénaphène par rapport au naphthalène peut s'expliquer par la présence sur la molécule de deux carbones saturés, les OH[•] pouvant ainsi attaquer par abstraction d'un atome d'hydrogène sur l'un de ces deux carbones. Le phénanthrène est moins réactif que l'anthracène car les positions les plus réactives (11,12) sont stériquement encombrées, ce qui n'est pas le cas pour

l'anthracène. Le fluorène est attaqué par abstraction d'un atome d'hydrogène sur le carbone 9 pour donner la 9-fluorénone. Mais ce composé est l'un des moins réactifs, avec le fluoranthène.

Zeng et Hong (2002) ont étudié l'ozonation d'une suspension aqueuse de sédiment naturellement contaminé par du goudron de houille. Plusieurs sous-produits d'oxydation ont été identifiés, dont la 9,10-anthracène-dione et le benzo[b]naphto[2,3-d]furane, présents après 2 h d'ozonation dans les phases solide et humique du sédiment. Ceci confirme bien le mécanisme d'attaque directe électrophile de l'ozone sur les cycles conjugués riches en électrons π des HAP conduisant à la formation de produits de clivage contenant des groupements fonctionnels -CHO et -COOH. Par contre, la 9,10-anthracène-dione provient certainement de la réaction des HAP avec des espèces oxydantes radicalaires tel que le radical hydroxyle.

○ Toxicité-biodégradabilité des sous-produits formés

Les résultats concernant l'effet de l'ozonation sur la toxicité sont contradictoires, certaines études ayant montré une augmentation de la toxicité globale, alors que d'autres observent une diminution de la toxicité. Il est vraisemblable que ces différences s'expliquent par la nature des HAP étudiés, les conditions d'ozonation (notamment la dose d'ozone et le pH du milieu), et les tests de toxicité mis en œuvre.

Une solution de chrysène ozonée (dans le mélange eau-acétonitrile), soumise à un test de génotoxicité, a fait apparaître une augmentation de la toxicité après ozonation (*Luster-Teasley, 2002*). Les résultats montrent que, même si le chrysène peut être éliminé à de faibles concentrations en ozone, les sous-produits d'oxydation formés sont plus aptes à interrompre la communication cellulaire que le chrysène lui-même. L'inhibition d'un test *in vitro* peut indiquer que le développement d'une tumeur et éventuellement d'un cancer est possible. Après 1 h d'exposition en présence du 2-(2'-formyl)phényl-1-naphtaldéhyde, sous-produit du pyrène, les auteurs ont observé des dommages irréversibles et la mort des cellules. Ces résultats sont en accord avec ceux de *Herner et al. (2001)* qui ont observé une totale inhibition du même test *in vitro* par les sous-produits d'ozonation du pyrène en 30 min d'exposition. La toxicité des produits d'oxydation est influencée par leurs groupements fonctionnels, les composés aldéhydiques étant plus toxiques que les composés carboxyliques.

Parmi les sous-produits d'ozonation du phénanthrène (i.e. 2,2'-biphényldialdéhyde, acide 2'-formyl-2-biphénylique, acide 2-biphénylcarboxylique, acide salicylique, acide trimellitique et acide phtalaldéhydique), seuls l'acide salicylique et l'acide phtalaldéhydique sont totalement

biodégradés après 24 et 48 h d'incubation respectivement (*Stehr et al., 2001*). La biodégradation des produits biphenyliques qui contiennent des groupements –CHO et –COOH est beaucoup plus lente et n'est pas totale même après 1 semaine d'incubation. Ces composés sont donc plus difficilement biodégradables que le composé parent.

Upham et al. (1995) ont montré que l'ozonation du pyrène conduit à la formation de nombreux sous-produits d'oxydation plus toxiques que le pyrène lui-même, et ce même à des doses élevées en ozone. La toxicité peut être augmentée en présence du peroxyde d'hydrogène généré lors de la réaction. Cependant, Zeng et al. (2000a) ont observé la formation de sous-produits biodégradables du pyrène, susceptibles d'être éliminés par un traitement ultérieur de biodégradation. Leurs observations sont similaires pour le benzo[a]pyrène (*Zeng et al., 2000b*).

Enfin, Moerman et al. (1994) ont observé une augmentation de la toxicité aiguë d'une eau usée de carbonisation traitée après ozonation.

1.4.3. Réactif de Fenton

Les produits identifiés sont rassemblés dans le **Tableau VII.2** en **annexe VII**.

○ *Sous-produits identifiés*

Dans l'éthanol pur, la réaction de Fenton conduit à des sous-produits d'oxydation des HAP cétoniques (*Lee et al., 2001a*). De nombreuses études ont montré que l'ajout de peroxyde d'hydrogène en concentrations diluées ne permettait pas la complète minéralisation des HAP, notamment en raison de la formation de produits d'oxydation non réactifs avec les radicaux hydroxyles, tels que les acides β -cétoniques (*Buxton et al., 1987*). Cependant, l'utilisation de concentrations élevées en peroxyde d'hydrogène peut non seulement augmenter le taux de minéralisation des composés parents, mais également augmenter la dégradation des produits d'oxydation formés.

Le produit d'oxydation majoritaire de l'anthracène est la 9,10-anthraquinone (80%) (*Lee et al., 1998*). Les 9-fluorénone, 9,10-anthracène-dione et 7,12-benzo[a]anthracène-dione représentent 14,5%, 71,3% et 46,3% du fluorène, de l'anthracène et du benzo[a]anthracène respectivement (*Lee et al., 2001a*). Le benzo[a]pyrène est lui dégradé à 17,3%, 14,1% et 3,4% en 1,6-, 3,6- et 6,12-benzo[a]pyrène-diones respectivement dans une solution éthanolique (*Lee et Hosomi, 2001b*).

Dans certains cas, une minéralisation partielle peut être atteinte. Ainsi, dans l'eau pure, pour une concentration initiale en H₂O₂ et en ions ferreux de 1,5 et 0,01 mol.L⁻¹ respectivement, après 3 h de réaction, environ 18% du phénanthrène et du benzo[a]pyrène sont minéralisés. Par contre, aucune minéralisation du naphthalène n'a été observée dans les mêmes conditions (Kelley et al., 1991).

○ Toxicité-biodégradabilité des sous-produits formés

Des expériences de biodégradation montrent que la 9,10-anthraquinone est plus facilement dégradée que la molécule parent, l'anthracène (90 et 30% de dégradation respectivement après 30 jours d'incubation) (Lee et al., 1998). De même, les trois sous-produits d'oxydation du benzo[a]pyrène (i.e. les 1,6-, 3,6- et 6,12-benzo[a]pyrène-diones) sont moins résistants à la biodégradation que le benzo[a]pyrène. Il en va de même pour la 7,12-benzo[a]anthracène (Lee et Hosomi, 2001a). Ces résultats montrent l'intérêt d'utiliser le réactif de Fenton en tant que pré-traitement avant une étape de biodégradation (Lee et Hosomi, 2001b).

1.4.4. TiO₂/UV

Les produits identifiés sont rassemblés dans le **Tableau VII.4 en annexe VII**.

○ Sous-produits identifiés

De nombreux sous-produits de photocatalyse du naphthalène dans l'eau ont pu être identifiés (Pramauro et al., 1998). Des dérivés hydroxylés sont formés dans un premier temps, puis oxydés en quinones. Des produits finaux après ouverture du cycle aromatique sont observés. Cinq produits intermédiaires ont pu être identifiés lors de la dégradation du pyrène par le procédé TiO₂/UV dans l'eau. Ces intermédiaires sont générés dans la phase initiale de la réaction. Par la suite, ils sont eux-mêmes progressivement oxydés et finalement minéralisés (Wen et al., 2003).

Quelques sous-produits ont été identifiés pour l'acénaphthylène et le pyrène, dans une solution eau/N-méthylpyrrolidinone (Swallow et al., 1995). Outre des composés classiques d'une attaque radicalaire (i.e. dérivés cétoniques, aldéhydiques ou acides), des adduits des HAP avec le solvant organique ont pu être mis en évidence.

Les sous-produits identifiés pour le phénanthrène indiquent un clivage des cycles aromatiques (Wen et al., 2002).

O Toxicité-biodégradabilité des sous-produits formés

Les sous-produits de l'oxydation de l'acénaphthylène ou du pyrène dans un mélange eau/N-méthylpyrrolidinone se sont avérés non mutagènes à des concentrations supérieures à 100 mg.L⁻¹ (Swallow et al., 1995).

1.4.5. Conclusions

Les études reportées montrent qu'il est souvent délicat de parvenir à une minéralisation complète des HAP natifs d'une matrice contaminée, et ce quel que soit le procédé. Le plus souvent, la minéralisation n'est que partielle, et des sous-produits d'oxydation subsistent en solution. Ceux-ci ont des états d'oxydation plus ou moins avancés, selon la réactivité de la molécule initiale, la nature de la matrice, et les conditions de mise en œuvre du procédé.

De façon générale, on peut constater que les sous-produits identifiés sont sensiblement les mêmes pour les principaux AOP, ce qui était attendu initialement en raison de la génération de certaines espèces réactives similaires. La dégradation des HAP procède dans un premier temps par des dérivés hydroxylés ou cétoniques. L'oxydation avancée conduit ensuite souvent au clivage des cycles aromatiques pour donner des composés polaires (aldéhydiques ou acides). L'identification de ces composés est encore incomplète, en raison de la difficulté liée aux faibles concentrations en composés recherchés. Pourtant, celle-ci s'avère nécessaire pour mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors de l'oxydation, et parvenir à une réhabilitation effective de la matrice initialement contaminée.

1.5. Conclusions

La réhabilitation de matrices contaminées par les HAP est difficilement réalisable par un simple traitement de biodégradation en raison de la faible biodégradabilité de ceux-ci. Aussi, la mise en œuvre de procédés d'oxydation avancée est-elle souvent réalisée, soit comme traitement unique, soit comme pré- ou post-traitement d'une biodégradation. Les mécanismes diffèrent quelques peu selon les procédés utilisés, mais pour chacun d'eux la génération d'entités très réactives tels que les radicaux hydroxyles est importante, et contribue grandement à l'efficacité de l'oxydation des HAP. Le choix des conditions de mise en œuvre est essentiel pour éviter la formation des premiers sous-produits d'oxydation (hydroxylés et cétoniques), susceptibles d'être dans certains cas plus toxiques que les HAP parents.

Parmi les différents procédés d'oxydation avancée présentés, la photolyse (simple ou combinée) est l'un des plus utilisés avec de nombreuses applications à grande échelle pour le traitement des eaux souterraines. L'ozonation (seule ou combinée) paraît également efficace pour dégrader les HAP présents dans des eaux naturelles. Enfin, la photocatalyse hétérogène est actuellement en plein développement avec des résultats satisfaisants, principalement à l'échelle du laboratoire pour l'instant, pour une large gamme de contaminants. Un intérêt certain est également porté ces dernières années à l'application du réactif de Fenton pour la réhabilitation d'eaux usées industrielles et de matrices solides contaminées (sols, sédiments ou boues résiduaire), et les résultats reportés sont prometteurs. En effet, les autres procédés sont difficilement applicables pour ce type de matrices, en raison de leur complexité. Le réactif de Fenton, grâce à sa simplicité de mise en œuvre, est au contraire parfaitement adapté. De plus, dans le cas de matrices solides tels que les sols ou les boues résiduaire, la présence d'oxydes de fer dans la matrice peut permettre de s'affranchir de l'ajout de fer(II) dans le milieu. Nous avons donc choisi ce procédé d'oxydation avancée en vue de la réhabilitation de matrices contaminées par les HAP. Notre étude a porté dans un premier temps sur l'élimination de ces polluants dans des eaux, présentée dans le chapitre qui suit. L'application à des matrices solides contaminées a ensuite été étudiée, et sera présentée dans un troisième chapitre.

Chapitre 2.

Application du réactif de Fenton à des eaux contaminées par les HAP

2.1. Introduction et objectifs de l'étude

Contrairement à d'autres polluants organiques, comme l'atrazine ou le phénol et ses dérivés, l'oxydation des HAP par le réactif de Fenton en solutions aqueuses a été peu étudiée, et nous avons trouvé peu de données à ce sujet dans la littérature. En effet, à notre connaissance, aucune étude n'a été réalisée sur l'application du réactif de Fenton à la dégradation du fluoranthène et du benzo[b]fluoranthène en solution aqueuse pure. Par conséquent, nous avons recherché dans un premier temps des conditions permettant l'oxydation de ces contaminants dans des solutions aqueuses, en essayant d'appréhender les réactions se produisant dans le milieu. Dans ce chapitre, nous allons exposer dans une première partie les mécanismes mis en jeu lors de l'oxydation par le réactif de Fenton en l'absence et en présence de substrats. Puis, après le détail du matériel et des méthodes utilisées, nous présenterons et discuterons les résultats que nous avons obtenus.

2.2. Mécanismes d'oxydation par le réactif de Fenton en solutions aqueuses

En avril 1876, Fenton décrit la formation d'un composé coloré obtenu après avoir mélangé de l'acide tartrique avec du peroxyde d'hydrogène et du fer ferreux en faible concentration. Il note par ailleurs que l'ajout de fer ferrique à la place de fer ferreux ne conduit à aucun composé coloré. Cette coloration était due à un complexe entre le fer et un produit d'oxydation de l'acide tartrique. En 1894, Fenton établit la formule moléculaire de ce produit d'oxydation (*Fenton, 1894*), et il en déduit sa structure deux années plus tard. Par la suite, une étude a montré que le mélange H_2O_2 et sel ferreux (le réactif de Fenton) pouvait efficacement oxyder une large variété de substrats organiques. Toutefois, Fenton ne fut pas en mesure de proposer d'étapes réactionnelles, ses travaux étant antérieurs à la découverte des électrons comme entités chimiques qui eut lieu vers 1904. Quarante ans plus tard (et cinq ans après la mort de Fenton), des expériences réalisées par Haber et Weiss (1934) ont établi que l'espèce oxydante à $pH < 3$ était le radical hydroxyle OH^\bullet . Par la suite, la présence du radical hydroxyle OH^\bullet a été directement observée par spectroscopie de résonance de spin électronique (*Lai et Piette, 1979*). En milieu neutre, d'autres études ont rapporté la formation de l'ion ferryle FeO^{2+} comme espèce oxydante (*Bray et Gorin, 1932*). En fait, l'existence de

l'une ou l'autre de ces deux espèces oxydantes a été jusqu'à nos jours très controversée, même si l'hypothèse de la formation de OH^\bullet est la plus communément admise.

Les nombreux travaux menés sur l'oxydation par le réactif de Fenton en solution aqueuse ont permis de proposer une modélisation des réactions mises en jeu. Les réactions présentées dans les modèles peuvent être divisées en deux groupes majeurs (A et B). Dans le premier groupe, se trouvent les principales réactions ayant lieu en l'absence de substrat, c'est-à-dire les réactions se produisant entre espèces inorganiques, incluant le radical hydroxyle OH^\bullet , le radical perhydroxyle HO_2^\bullet , le radical anion superoxyde $\text{O}_2^{\bullet-}$, le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , l'ion ferreux libre Fe^{2+} et l'ion ferrique libre Fe^{3+} . Le deuxième groupe comprend les réactions des espèces organiques (composés parents et leurs intermédiaires et/ou produits de dégradation) avec les espèces inorganiques citées précédemment. En toute rigueur, il conviendrait de rajouter également un troisième groupe de réactions, afin de tenir compte de l'effet de la complexation du fer par des composés inorganiques et organiques (autres que ceux apportés par le système Fenton). Ainsi, à titre d'exemple, le rôle des carbonates dans la consommation des radicaux hydroxyles est désormais bien établi (*Liao et al., 2001 ; Staehelin et Hoigné, 1982*). Toutefois, dans un souci de simplicité, et compte tenu de la composition des solutions aqueuses modèles que nous avons considérées dans nos expériences, nous avons principalement pris en considération dans la discussion qui suit les deux premiers groupes, et nous avons juste abordé le troisième groupe.

Le premier groupe est maintenant bien établi comme indiqué dans le paragraphe suivant (*Kang et al., 2002*). Dans le deuxième groupe, l'identification des intermédiaires instables et des produits de dégradation est critique mais souvent très incomplète voire inexistante. D'autre part, un intérêt particulier doit être porté sur l'influence des intermédiaires organiques ou des produits finaux sur le cycle rédox du fer. En effet, certaines études ont montré que ces intermédiaires pouvaient accélérer la réduction du fer(III) en fer(II) (*Tamagaki et al., 1989a, b*) et/ou potentiellement désactiver le fer en formant des complexes stables (*Zuo et Hoigné, 1992 ; Kwon et al., 1999*).

2.2.1. Principales réactions en l'absence de substrats

Le **Tableau 2.1** rassemble les principales réactions susceptibles de se produire en milieu aqueux en présence de réactif de Fenton et en l'absence de tout substrat organique, considérées communes aux différents systèmes de Fenton. Par souci de simplification, nous

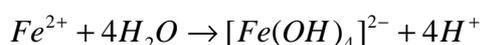
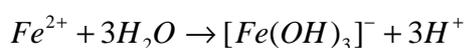
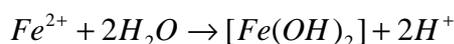
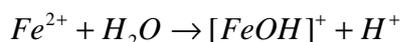
avons choisi de noter Fe^{2+} et Fe^{3+} les espèces du fer libre en solution, sans faire apparaître les molécules d'eau hydratant ces ions (i.e. $[Fe^{II}(H_2O)_6]^{2+}$ et $[Fe^{III}(H_2O)_6]^{3+}$).

Tableau 2.1 : Principales réactions (et leurs constantes de vitesse k) se produisant en solution aqueuse en présence du réactif de Fenton et en l'absence de substrat organique.

N°	Réactions	k (mol ⁻¹ .L.s ⁻¹)	pH	Références
A1	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^\bullet$	55-76	-	De Laat et al., 2004 ; Walling, 1975
A2	$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + HO_2^\bullet$	0,01	-	Walling et Goosen, 1973
A3	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow FeO^{2+} + H_2O$	-	-	Lopez-Cueto et al., 2003
A4	$FeO^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + H_2O + O_2$	-	-	Lopez-Cueto et al., 2003
A5	$H_2O_2 + OH^\bullet \rightarrow HO_2^\bullet + H_2O$	$(2-3,8) \times 10^7$	7-11	Buxton et al., 1988
A6	$HO_2^\bullet \rightarrow O_2^- + H^+$	$1,58 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	-	Bielski et al., 1985
A7	$O_2^- + H^+ \rightarrow HO_2^\bullet$	5×10^{10}	4	Bielski et al., 1985
A8	$Fe^{2+} + OH^\bullet \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$	$4,3 \times 10^8$	3	Buxton et al., 1988
A9	$HO_2^\bullet + Fe^{2+} + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2$	$1,2 \times 10^6$	1	Bielski et al., 1985
A10	$HO_2^\bullet + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + O_2$	$3,6 \times 10^5$	2,7	Bielski et al., 1985
A11	$O_2^- + Fe^{2+} + 2H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2$	1×10^7	-	Rush et Bielski, 1985
A12	$O_2^- + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + O_2$	5×10^7	-	Rothschild et Allen, 1958
A13	$OH^\bullet + OH^\bullet \rightarrow H_2O_2$	$5,3 \times 10^9$	-	Walling, 1975
A14	$HO_2^\bullet + HO_2^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$8,3 \times 10^5$	-	Bielski et al., 1985
A15	$O_2^- + O_2^- + 2H^+ \rightarrow H_2O_2 + O_2$	<0,35	-	Bielski et al., 1985
A16	$OH^\bullet + HO_2^\bullet \rightarrow O_2 + H_2O$	$0,71 \times 10^{10}$	0,46-6,76	Bielski et al., 1985
A17	$OH^\bullet + O_2^- \rightarrow O_2 + OH^-$	1×10^{10}	0,46-6,76	Bielski et al., 1985
A18	$HO_2^\bullet + O_2^- + H^+ \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$9,7 \times 10^7$	-	Bielski et al., 1985
A19	$HO_2^\bullet + H_2O_2 \rightarrow O_2 + OH^\bullet + H_2O$	0,5	0,5-3,5	Bielski et al., 1985
A20	$O_2^- + H_2O_2 \rightarrow OH^\bullet + OH^- + O_2$	0,13-2,25	5,4-9,9	Bielski et al., 1985 ; Ferradini et al., 1978
A21	$Fe^{2+} + O_2 \rightarrow Fe^{3+} + O_2^-$	-	-	Gallard, 1998

La réaction A1 est souvent appelée « réaction de Fenton », puisqu'elle se produit dès que les réactifs, fer ferreux et peroxyde d'hydrogène, sont mis en présence. Cette réaction met en évidence la formation de radicaux hydroxyles OH^\bullet dans le milieu, et ce mécanisme est le plus communément admis depuis de nombreuses années. Toutefois, il faut noter que certains travaux font état d'un autre intermédiaire réactionnel, l'ion ferryle FeO^{2+} , formé d'après la réaction A3 (*Bray et Gorin, 1932 ; Lopez-Cueto et al., 2003*).

Ces réactions sont plus ou moins prédominantes selon les conditions du milieu. En particulier, le pH a une influence très importante, car il modifie la constante de vitesse de certaines réactions, du fait de la protonation ou de la dissociation des espèces. Ainsi, le fer ferrique est susceptible de s'hydrolyser en milieu aqueux de la manière suivante (*Gallard, 1998*) :



En milieu acide, la forme Fe^{2+} est très largement prépondérante. En revanche, en milieu neutre ou légèrement basique, $[Fe(OH)]^+$ et $[Fe(OH)_2]$ deviennent non négligeables, avec formation d'un précipité de fer $[Fe(OH)_2]_{solide}$ à partir de pH 8. La forme sous laquelle se trouve le fer en solution est importante, car elle conditionne la vitesse des réactions impliquant le fer. Ainsi, il a pu être montré que la forme $[Fe(OH)]^+$ réagit plus rapidement que Fe^{2+} (i.e. oxydation par H_2O_2 ou par O_2) (Gallard, 1998).

Aussi est-il nécessaire d'étudier le système Fenton à différents pH, afin de considérer les réactions prépondérantes à chaque fois. De même est-il nécessaire de faire attention à l'extrapolation de données, obtenues à un pH déterminé, à des solutions de pH différent.

2.2.1.1. Le système Fenton en milieu acide (pH 2-3)

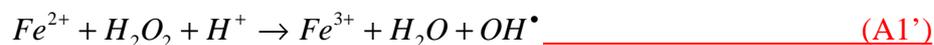
Les principales réactions susceptibles de se produire en milieu acide sont présentées dans un premier temps. Puis, le cas particulier des systèmes pour lesquels les concentrations en réactifs initiaux sont soit comparables, soit très différentes (avec soit un large excès de H_2O_2 , soit un large excès de $Fe(II)$), est détaillé.

2.2.1.1.1. Cas général

La réaction de Fenton (réaction A1) en solution aqueuse est basée sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène en présence d'ions ferreux pour produire un radical hydroxyle, ce dernier constituant l'espèce oxydante prédominante (pour OH^\bullet/H_2O $E^\circ = 2,81$ V par rapport à l'électrode normale à hydrogène, à $25^\circ C$ et en milieu acide, alors que pour H_2O_2/H_2O $E^\circ = 1,76$ V, pour HO_2^\bullet/H_2O_2 $E^\circ = 1,44$ V et pour Fe^{3+}/Fe^{2+} $E^\circ = 0,77$ V, dans les mêmes conditions).



En milieu très acide, cette réaction peut s'écrire sous la forme suivante :



Dans leur étude sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène par des sels de fer, Haber et Weiss (1934) ont observé qu'en présence d'un excès de H_2O_2 par rapport au fer, le peroxyde d'hydrogène se décomposait, générant davantage d'oxygène moléculaire que de fer ferrique formé. Pour expliquer cela, ils ont suggéré deux réactions intermédiaires qui contribuent à maintenir la réaction en chaîne en milieu acide (souvent appelées « cycle de Haber-Weiss ») :





Le radical HO_2^\bullet est en fait l'acide conjugué du radical superoxyde $O_2^{\bullet-}$ (pKa = 4,8) (Bielski, 1978 ; Bielski et al., 1985).

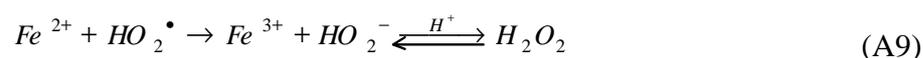
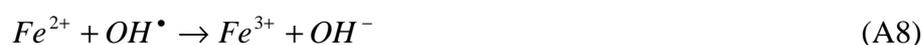
Dans les années suivantes, la première réaction du cycle de Haber-Weiss a été confirmée dans les systèmes pour lesquels un excès de peroxyde d'hydrogène est présent par rapport au fer. En revanche, la deuxième réaction (souvent appelée « réaction de Haber-Weiss ») a été démontrée trop lente pour représenter une voie efficace capable de maintenir la réaction en chaîne. En effet, Koppenol et al. (1978) ont montré que la réaction du peroxyde d'hydrogène avec HO_2^\bullet ou $O_2^{\bullet-}$ était trop lente pour être une source efficace en radicaux hydroxyles, résultat confirmé par Czapski et Ilan (1978) qui ont montré que la réaction A19 était un processus extrêmement lent en milieux aqueux ($k_{A19} < 10 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$). Les résultats de Bielski et al. (1985) et Ferradini et al. (1978) confirment cela, avec des constantes de vitesse estimées à 0,5 et 2,25 $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les réactions A19 en milieu acide fort et A20 en milieu légèrement acide ou neutre, respectivement.

Il était donc nécessaire de faire intervenir une autre réaction pour expliquer la formation d'oxygène observée dans les expérimentations réalisées. En fait, la réduction du radical HO_2^\bullet par le fer ferrique a été proposée comme source d'oxygène en milieu très acide (réaction A10) (Barb et al., 1951a).



Ainsi, en sommant les réactions A1 et A10, on retrouve la réaction A19 proposée précédemment.

De manière générale, en milieu acide, les principales réactions se produisant en présence de fer(II) et de peroxyde d'hydrogène sont les suivantes (Metelitsa, 1971) :



Il apparaît ainsi que le peroxyde d'hydrogène agit comme un amphotère d'oxydo-réduction, en oxydant d'une part le fer ferreux (réaction A1), et en réduisant d'autre part le fer ferrique (réaction A2).

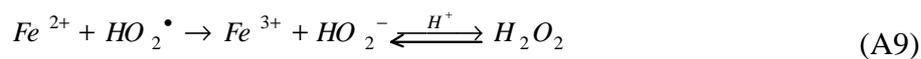
Des variantes du système Fenton existent dans lesquelles l'ion ferreux est remplacé par d'autres métaux à de faibles états d'oxydation (i.e. réducteurs), tels que Mn^{2+} , Cu^{2+} ou Ti^{3+} (Wardman et Candeias, 1996 ; Croft et al., 1992). Dans certains cas, un effet de synergie a pu être mis en évidence, en particulier pour le cuivre et le manganèse (Gallard, 1998). De même, des oxydants autres que H_2O_2 peuvent être mis en œuvre, comme par exemple l'acide hypochloreux HOCl (Wardman et Candeias, 1996). Aussi est-il possible d'écrire la réaction de Fenton dans le cas général de la manière suivante :



La durée de vie des radicaux hydroxyles OH^\bullet est déterminée par leurs réactions avec les composés cibles et ceux qui les consomment, en particulier les réactifs eux-mêmes, c'est-à-dire le peroxyde d'hydrogène et l'ion ferreux. Il est donc important de considérer les concentrations initiales respectives en fer(II) et en peroxyde d'hydrogène, afin de comprendre les réactions susceptibles d'être prépondérantes dans la solution aqueuse.

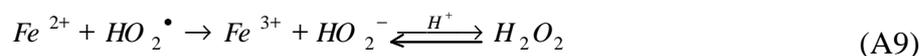
2.2.1.1.2. Systèmes pour lesquels $[H_2O_2]_0$ et $[Fe^{2+}]_0$ sont comparables

Le système de Fenton peut être simplifié lorsque les réactifs initiaux sont introduits dans la solution en concentrations stœchiométriques (i.e. $[H_2O_2]_0 / [Fe^{2+}]_0 = 0,5$), avec les réactions suivantes (Metelitsa, 1971) :



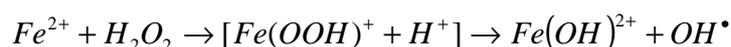
2.2.1.1.3. Systèmes pour lesquels $[H_2O_2]_0 \gg [Fe^{2+}]_0$

En présence d'un excès de peroxyde d'hydrogène (i.e. $[H_2O_2]_0 / [Fe^{2+}]_0 > 0,5$), les réactions à considérer sont les suivantes (d'après Metelitsa, 1971) :

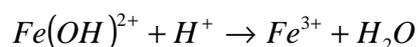




Les études cinétiques semblent suggérer comme étape limitante la formation d'un complexe hydroperoxyde du fer ferreux, qui donnerait ensuite lieu à la génération du radical hydroxyle (d'après Gallard, 1998) :

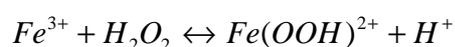


En milieu acide, les intermédiaires hydroperoxydes se décomposeraient très vite, et seule la réaction globale peut être considérée. Cette réaction serait ensuite suivie de la réaction indiquée ci-dessous :

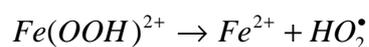


En présence d'un excès de peroxyde d'hydrogène, la totalité du fer ferreux est rapidement oxydée par H_2O_2 en excès. Par la suite, la décomposition de H_2O_2 par le fer ferrique Fe^{3+} généré peut avoir lieu (réaction A2), et ainsi contribuer à une régénération partielle du fer ferreux dans le milieu. Cependant, cette réaction est considérablement plus lente ($k_{A2} = 0,01 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$) que la réaction de Fenton ($k_{A1} = 55-76 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$) (Barb et al., 1951b ; Kang et al., 2002). Par la suite, la cinétique de décomposition de H_2O_2 dans un tel système se déroule en deux phases : une phase rapide correspondant au système Fe^{2+}/H_2O_2 , puis une phase beaucoup plus lente liée au système Fe^{3+}/H_2O_2 .

Pour expliquer la lenteur de la cinétique de cette réaction A2, la formation en milieu acide d'un complexe entre Fe(III) et H_2O_2 a été avancée selon la réaction suivante (Walling et Goosen, 1973) :



La formation de ce complexe serait rapide. Par contre, il se décomposerait ensuite lentement en solution, ce qui donnerait la réaction cinétiquement limitante suivante :



Cette réaction a un optimum en milieu acide. En milieu neutre, la réaction est extrêmement lente car Fe^{3+} a tendance à s'hydrolyser (Aust et al., 1985).

Plus récemment, la formation de ce complexe a pu être mise en évidence à $pH < 3$, ainsi que celle d'un second complexe, $Fe(OH)(OOH)^+$, ce dernier étant présent uniquement à partir de $pH 2$ (Gallard, 1998). La formation de ces complexes est très rapide. De plus, elle est très nettement favorisée en présence de fortes concentrations en peroxyde d'hydrogène. Toutefois,

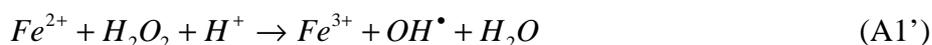
ces complexes hydroperoxydiques ne participent pas directement à des réactions de propagation radicalaires, et de fait ils ralentissent la vitesse de décomposition de H_2O_2 en milieu très acide.

2.2.1.1.4. Systèmes pour lesquels $[Fe^{2+}]_0 \gg [H_2O_2]_0$

En présence d'un excès d'ions Fe^{2+} (i.e. $[H_2O_2]_0 / [Fe^{2+}]_0 < 0,5$), et en l'absence de substrats, les réactions prédominantes sont les suivantes :



En milieu très acide ou acide, on peut réécrire ces équations sous la forme :



Walling (1975) a simplifié ces réactions de la manière suivante :



Il s'ensuit un rapport de consommation $\Delta[Fe^{2+}] / \Delta[H_2O_2]$ de deux, et un arrêt relativement rapide des réactions radicalaires en chaîne. En effet, la réaction de compétition à considérer est cette fois la réaction A8, qui est une réaction de terminaison. La réaction A5 est négligeable dans ce cas, sa constante de vitesse étant environ dix fois plus faible que celle de la réaction A8.

2.2.1.2. Le système Fenton en milieu acide dilué (pH>3,5) ou neutre

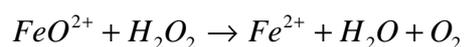
2.2.1.2.1. Cas général

Si, à de faibles pH, il n'y a aucun doute sur le fait que la réduction du peroxyde d'hydrogène par Fe^{2+} génère des radicaux hydroxyles, les réactions se produisant en milieu acide dilué ou neutre sont davantage controversées. Ainsi, la possibilité qu'une espèce du fer(IV) (l'ion ferryle FeO^{2+}) soit formée en tant que principale espèce oxydante a été proposée (réaction A3) (Koppenol et Liebman, 1984 ; Bray et Gorin, 1932).



L'espèce oxydante formée réagit ensuite, de manière analogue à celle du radical hydroxyle (Lopez-Cueto et al., 2003) :





Cependant, des études plus récentes ont confirmé la formation de radicaux OH^\bullet à pH neutre par spectroscopie de résonance de spin électronique. En effet, Croft et al. (1992) ont conclu que l'intermédiaire final généré à pH neutre dans leurs conditions expérimentales (le plus souvent avec $[H_2O_2]_0 > [Fe(II)]_0$) était effectivement le radical libre hydroxyle. Dans leurs expériences, le fer ferreux était complexé initialement avec divers chélatants, tel que l'éthylène diamine tétraacétate (EDTA).

En considérant la formation de radicaux hydroxyles comme espèces oxydantes dans le milieu, la seconde réaction du « cycle de Haber-Weiss » précédemment évoquée peut s'écrire des manières suivantes en milieu acide dilué (A19) ou neutre (A20) :



La réaction A20 est analogue à la réaction A19 et tient compte de la présence dans le milieu du radical superoxyde, forme basique du radical HO_2^\bullet , le pKa du couple acido-basique étant de 4,8 (*Ferradini et al., 1978*). En milieu acide dilué ou neutre, il y a en effet présence simultanée des deux espèces acido-basiques.

De la même manière, dans le système de réactions proposé par Barb et al. (1951b), les réactions A10 et A12 peuvent être avancées en milieu acide dilué ou neutre pour expliquer la formation d'oxygène dans la solution à la place de la réaction de Haber-Weiss :



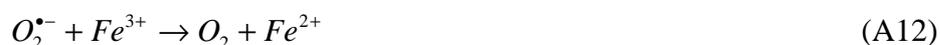
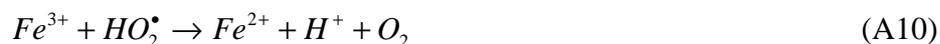
Ainsi, en sommant les réactions A1 et A12, on retrouve la réaction A20 proposée précédemment.

La réactivité de $O_2^{\bullet-}$ dépend grandement de la nature du solvant (*Aust et al., 1985*). En effet, $O_2^{\bullet-}$ est beaucoup plus réactif dans des solvants aprotiques qu'en solutions aqueuses. Dans un milieu aprotique, c'est un bon nucléophile et réducteur, et il réagit avec de nombreux composés. En milieu aqueux, au contraire, $O_2^{\bullet-}$ est considérablement moins réactif, sa réaction prédominante étant sa dismutation en H_2O_2 et O_2 (réactions A14, A15 et A18).



Les constantes de vitesse du second ordre pour les réactions A14, A18 et A15 sont respectivement de $8,3 \times 10^5$, $9,7 \times 10^7$ et $< 0,35 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ (Aust et al., 1985). La vitesse de dismutation est donc fortement dépendante du pH et est beaucoup plus rapide à pH 4,8 (i.e. valeur du pKa de dissociation de HO_2^\bullet), où la réaction A18 est prépondérante. Cependant, dans des solvants protiques, $\text{O}_2^{\bullet-}$ peut réagir comme un réducteur envers de nombreux complexes du fer(III) et comme un oxydant envers les mêmes complexes du fer(II). Ainsi, en solutions aqueuses, $\text{O}_2^{\bullet-}$ est considérablement plus réactif avec des métaux qu'avec des substances organiques, et même des traces de métaux peuvent efficacement catalyser les réactions.

On peut donc réécrire les principales réactions du système Fenton en milieu acide dilué ou neutre, en prenant en compte la présence possible de $\text{O}_2^{\bullet-}$:

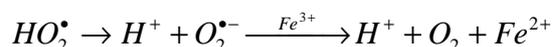


Récemment, l'étude de l'oxydation de composés organiques à $\text{pH} > 3$ en présence d'un excès de fer ferreux ($[\text{Fe}^{2+}]_0 / [\text{H}_2\text{O}_2]_0 > 2$) a permis de montrer que la réaction initiale de H_2O_2 avec le fer(II) (formes Fe^{2+} ou $[\text{Fe}(\text{OH})^+]$) ne conduirait pas directement à la production de radicaux hydroxyles. En réalité, elle conduirait à la formation d'un intermédiaire réactionnel (Gallard, 1998). Celui-ci donnerait ensuite soit des radicaux hydroxyles (réaction favorisée en milieu acide), soit un nouvel intermédiaire réactionnel, capable d'oxyder le fer(II) en fer(III) sans générer de radicaux.

Comme précédemment en milieu acide, le système Fenton peut être simplifié selon les concentrations initiales respectives en Fe^{2+} et H_2O_2 . Toutefois, en milieu neutre, il faut tenir compte des espèces majoritaires du fer présentes en solution comme nous allons le voir.

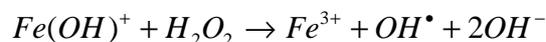
2.2.1.2.2. Influence du pH

Le pH intervient dans de nombreuses réactions du système. Ainsi, les réactions A2 et A10 ne sont pas simples et dépendent du pH probablement à cause des équilibres ci-dessous :



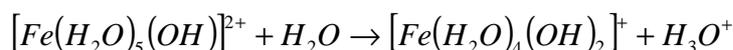
Comme indiqué précédemment, la décomposition du complexe $Fe(OOH)^{2+}$ est favorisée en milieu acide, et devient plus difficile en milieu neutre en raison de l'hydrolyse du fer ferrique. En fait, l'effet du pH sur la spéciation du fer est particulièrement important, car le fer ferreux et le fer ferrique ont tendance à s'hydrolyser, ce phénomène étant beaucoup plus accentué pour le fer ferrique.

Si à pH acide le fer ferreux est essentiellement présent sous la forme de l'ion Fe^{2+} libre (i.e. uniquement hydraté par six molécules d'eau), vers pH 7, les formes $Fe(OH)^+$ et $Fe(OH)_2$ deviennent non négligeables, et à pH supérieur à 8, le fer ferreux précipite sous forme de $[Fe(OH)_2]_{(s)}$. Ainsi, en milieu neutre, Gallard et al. (1998) ont montré que le fer(II) réagit principalement sous la forme de $Fe(OH)^+$ dans la réaction A1 :



Cette réaction, qui est favorisée à pH neutre, a une constante cinétique beaucoup plus élevée ($5,9 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$) que celle de la réaction A1 ($55\text{-}76 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$), qui est l'étape principale d'initiation en milieu acide. Il s'ensuit une décomposition du peroxyde d'hydrogène plus rapide en milieu neutre qu'en milieu acide.

Le fer(III), généré dans les systèmes Fenton, est lui aussi fortement susceptible d'être hydrolysé en solutions aqueuses neutres et faiblement acides pour former des complexes ferriques hydroxylés (Kuo, 1992 ; Lin et Lo, 1997). Ces réactions conduisent à la libération de protons dans le milieu, d'où une acidification de la solution comme cela a déjà été observé (Gallard, 1998).

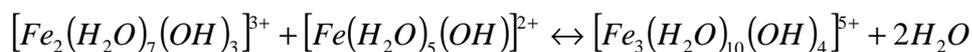
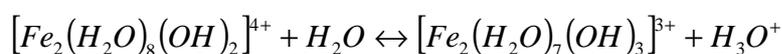
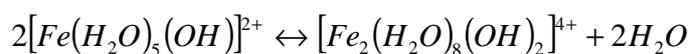


Le fer(III) est donc généralement présent sous la forme d'hydrocomplexes polynucléaires (PNHC), comme indiqué ci-dessous :

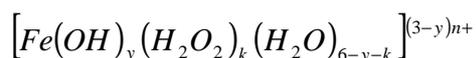


La structure de ces complexes dépend principalement des concentrations relatives en fer(III) et en ions hydroxyles dans la solution. Ainsi, la présence de $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ et $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$ dans des solutions aqueuses de fer(III) a été reportée, les proportions de chaque complexe étant fonction du pH du milieu (*Hykrdová et al., 2002*). Ces complexes ne réagissent pas avec le peroxyde d'hydrogène et peuvent être responsables de la diminution de l'efficacité du réactif de Fenton.

L'hydrolyse du fer ferrique débute vers pH 1-2, avec la formation des formes solubles (écrites en s'affranchissant des molécules d'eau) $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$. Entre pH 3,5 et 7, ces complexes hydroxo ferriques donnent lieu aux réactions de polymérisation suivantes (*Neyens et Bayens, 2003*) :



Ces complexes contribuent à rendre plus lente la décomposition du peroxyde d'hydrogène dans la solution. En effet, Efimov et al. (1991) ont observé que le temps nécessaire pour la complète dissociation du peroxyde d'hydrogène en solution contenant des hydrocomplexes polynucléaires était plus long que dans l'eau ou en solutions aqueuses de Fe^{3+} . L'augmentation relative de la stabilité du peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse de PNHC observée dans l'étude est probablement due aux molécules de H_2O_2 qui pénètrent la première sphère de coordination du PNHC pour former des complexes du type :



A température ambiante, la formation de tels complexes, avec $n > 2$, évite dans un premier temps la précipitation de dépôts dus à l'hydrolyse du fer(III), et dans un deuxième temps, augmente la résistance du peroxyde d'hydrogène à la dissociation catalytique dans des solutions aqueuses de fer(III).

Il convient de souligner le fait que la présence des complexes PNHC dans le milieu confère au réactif de Fenton une certaine aptitude à la coagulation. En fait, cet effet de coagulation chimique est observé dans les systèmes où le fer est en excès par rapport au peroxyde d'hydrogène. Lorsque c'est au contraire le peroxyde d'hydrogène qui est en excès par rapport au fer, l'oxydation chimique est privilégiée dans le milieu (*Neyens et Baeyens, 2003*).

2.2.1.2.3. Influence de l'autooxydation du fer

Le fer(II) est rapidement oxydé en milieu aqueux par l'oxygène moléculaire (autooxydation), avec pour conséquence une concentration moindre en OH^\bullet dans le milieu. La totalité du processus d'autooxydation est décrite par les équations ci-dessous (*d'après Gallard, 1998*) :



Ce processus est d'autant plus rapide que le pH est élevé, probablement en raison d'une plus grande réactivité de l'oxygène vis-à-vis des formes hydrolysées $\text{Fe}(\text{OH})^+$ et $\text{Fe}(\text{OH})_2$ que de Fe^{2+} (*Millero et Izaguirre, 1988*). Il conduit à une perte en ions ferreux. De plus, la réaction de Fenton (réaction A1) peut se produire spontanément grâce au peroxyde d'hydrogène généré par les réactions A11 ou A15, avant que le réactif H_2O_2 ne soit ajouté. Si à ce stade de l'expérience aucun substrat organique n'a encore été ajouté dans la solution, les radicaux hydroxyles générés seront consommés par la réaction A8. Par la suite, l'ajout de substrat et de peroxyde d'hydrogène ne va conduire à aucune réaction apparente parce que le fer ferreux initial sera déjà sous forme ferrique.

2.2.1.3. Influence des composés organiques et inorganiques

La présence dans la solution aqueuse de composés inorganiques (en particulier le contre-ion associé au fer ferreux initial) ou organiques (notamment la matière organique naturelle dissoute) peut modifier la quantité de radicaux hydroxyles générés dans le milieu, et par la suite avoir un effet direct sur l'oxydation d'un substrat organique lors de l'ajout de celui-ci au milieu réactionnel. Ainsi, par exemple, le fer(II) et le fer(III) sont susceptibles de former un grand nombre de complexes avec des composés inorganiques et organiques. Aussi est-il important de considérer les réactions qui peuvent se produire avec de tels composés. Dans cette discussion, nous ne tiendrons compte que des composés inorganiques et organiques autres que ceux apportés par le système Fenton.

2.2.1.3.1. Influence des chlorures et sulfates

Des études ont montré que les anions inorganiques tels que Cl^- et SO_4^{2-} influençaient significativement les vitesses de réaction des systèmes Fenton (Pignatello, 1992 ; De Laet et al., 2004 ; Liao et al., 2001 ; Tang et Huang, 1996 ; Kiwi et al., 2000 ; Lipczynska-Kochany et al., 1995). Or ces anions sont susceptibles d'être présents en solution, d'une part parce qu'ils sont utilisés comme contre-ions lors de l'ajout des sels de fer, et d'autre part parce que les solutions aqueuses sont couramment acidifiées avec HCl ou H_2SO_4 . Il est donc important de tenir compte de leur présence. Le **Tableau 2.2** présente les principales réactions de ces anions inorganiques en présence du réactif de Fenton.

Tableau 2.2 : Principales réactions des ions Cl^- et SO_4^{2-} en présence du réactif de Fenton.

N°	Réactions	k	Références
1a	$Fe^{2+} + Cl^- \leftrightarrow FeCl^+$	$2,88 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	De Laet et al., 2004
2a	$Fe^{3+} + Cl^- \leftrightarrow FeCl^{2+}$	$6,61 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	De Laet et al., 2004
3a	$Fe^{3+} + 2Cl^- \leftrightarrow FeCl_2^+$	$10,47 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	De Laet et al., 2004
4a	$Cl^- + OH^\bullet \rightarrow HOCl^{\bullet-}$	$4,3 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	Liao et al., 2001
5a	$HOCl^{\bullet-} \rightarrow Cl^- + OH^\bullet$	$6,1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$	Liao et al., 2001
6a	$HOCl^{\bullet-} + H^+ \rightarrow Cl^\bullet + H_2O$	$2,1 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	Liao et al., 2001
7a	$Cl^\bullet + H_2O \rightarrow HOCl^{\bullet-} + H^+$	$1,3 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$	Liao et al., 2001
8a	$Cl^\bullet + Cl^- \rightarrow Cl_2^{\bullet-}$	$8,5 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	De Laet et al., 2004
9a	$Cl_2^{\bullet-} \rightarrow Cl^\bullet + Cl^-$	$6,0 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$	De Laet et al., 2004
10a	$Cl^\bullet + H_2O_2 \rightarrow HO_2^\bullet + Cl^- + H^+$	$1,0 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	De Laet et al., 2004
11a	$Cl_2^{\bullet-} + H_2O_2 \rightarrow HO_2^\bullet + 2Cl^- + H^+$	$4,1 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	De Laet et al., 2004
12a	$Cl^\bullet + Fe^{2+} \rightarrow Cl^- + Fe^{3+}$	$5,9 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	De Laet et al., 2004
13a	$Cl_2^{\bullet-} + Fe^{2+} \rightarrow Cl^- + FeCl^{2+}$	$1,4 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	De Laet et al., 2004
1b	$Fe^{2+} + SO_4^{2-} \leftrightarrow FeSO_4$	$2,29 \times 10^1 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	De Laet et al., 2004
2b	$Fe^{3+} + SO_4^{2-} \leftrightarrow FeSO_4^+$	$3,89 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	De Laet et al., 2004
3b	$Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} \leftrightarrow Fe(SO_4)_2^-$	$4,47 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	De Laet et al., 2004
4b	$H_2SO_4 + OH^\bullet \rightarrow SO_4^{\bullet-} + H^+ + H_2O$	$1,4 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	De Laet et al., 2004
5b	$HSO_4^- + OH^\bullet \rightarrow SO_4^{\bullet-} + H_2O$	$3,5 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	De Laet et al., 2004
6b	$SO_4^{\bullet-} + H_2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + H^+ + HO_2^\bullet$	$1,2 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	De Laet et al., 2004
7b	$SO_4^{\bullet-} + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + SO_4^{2-}$	$3,0 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	De Laet et al., 2004

Ces anions inorganiques peuvent complexer le fer(II) et le fer(III) (réactions 1a, 2a, 3a et 1b, 2b, 3b) et ainsi modifier la distribution et la réactivité du fer. Ainsi, De Laet et al. (2004) ont observé que Fe^{2+} et $FeCl^+$ avaient la même réactivité vis-à-vis du peroxyde d'hydrogène alors que $FeSO_4$ est plus réactif que Fe^{2+} . Par contre, pour le système fer(III)/ H_2O_2 , la présence des ions Cl^- et SO_4^{2-} diminue considérablement la vitesse de formation des radicaux hydroxyles car la formation des complexes du fer(III) avec ces deux anions diminue la concentration en

complexes hydroperoxydiques, ce qui inhibe la vitesse de régénération du fer(II) (réaction A2).

De plus, les ions chlorures et sulfates peuvent consommer les radicaux hydroxyles (réactions 4a, 4b et 5b) et générer des espèces radicalaires (Cl^\bullet , $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ et $\text{SO}_4^{\bullet-}$) à pH acide. Ces espèces radicalaires formées sont moins réactives que les radicaux hydroxyles. En effet, les constantes de vitesse d'oxydation de ces radicaux avec la plupart des composés organiques sont de l'ordre de 10^3 à $10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ pour $\text{Cl}_2^{\bullet-}$, et de 10^6 à $10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ pour $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (d'après De Laat et al., 2004), alors que celles des radicaux hydroxyles sont de l'ordre de 10^7 à $10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ (Walling, 1975). D'autre part, Cl^\bullet , $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ et $\text{SO}_4^{\bullet-}$ peuvent consommer le fer(II) et le peroxyde d'hydrogène (réactions 10a, 11a, 12a, 13a et 6b, 7b).

De Laat et al. (2004) ont observé une nette diminution de la vitesse de dégradation de l'atrazine en présence d'ions sulfates et une diminution moindre en présence d'ions chlorures. La présence de ces ions inorganiques peut également modifier la vitesse d'autooxydation du fer(II). Ainsi, Millero et Izaguirre (1988) ont observé une diminution de la vitesse d'autooxydation du fer(II) en présence des ions Cl^- et SO_4^{2-} , alors qu'une augmentation est observée en présence de HCO_3^- ou CO_3^{2-} .

2.2.1.3.2. Influence de complexants organiques

La décomposition du peroxyde d'hydrogène par le fer(II) étant plus rapide en milieu neutre qu'en milieu acide (du fait d'une plus grande réactivité de $\text{Fe}(\text{OH})^+$ par comparaison avec Fe^{2+} comme indiqué précédemment), il peut être intéressant d'opérer en milieu neutre. Toutefois, la faible solubilité du fer, tout particulièrement celle du fer(III), impose de rajouter des ligands en milieu neutre, afin de le complexer, et ainsi empêcher la précipitation des sels de fer en leurs hydroxydes correspondants. En effet, à pH 7, Fe(III) est soluble seulement à $10^{-18} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Aust et al., 1985), tendant à former des précipités avec des anions tels que OH^- et le phosphate inorganique.

La présence d'un ou plusieurs complexants organiques permet d'augmenter la solubilité du fer dans la solution. Par exemple, Cameron et Liss (1984) ont montré que les acides humiques et tanniques, ou les surfactants présents dans les eaux naturelles, pouvaient maintenir le fer(II) sous une forme dissoute à pH neutre. Le couple rédox à considérer devient alors le couple $\text{Fe}(\text{II})_{\text{complexe}}/\text{Fe}(\text{III})_{\text{complexe}}$, dont le potentiel rédox normal est différent du potentiel rédox normal du couple $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$. Par conséquent, les réactions mises en jeu dans le système Fenton et faisant intervenir le fer peuvent être soit favorisées, soit défavorisées, selon les

complexes formés. Ainsi, il est apparu que l'efficacité des complexes du fer(II) à produire des radicaux hydroxyles était variable. Par exemple, Croft et al. (1992) ont montré que les complexes du fer(II) avec l'EDTA ou le DTPA réagissaient avec le peroxyde d'hydrogène pour former le radical hydroxyle en milieu neutre. Dans le cas de l'EDTA, et en présence d'un excès de ce dernier, une estimation de la constante de vitesse de la réaction entre le chelate Fe(II)-EDTA et H₂O₂ a pu être réalisée à température ambiante en milieu neutre (pH 7) et en milieu acide (pH 4), avec les valeurs respectives de 7,1x10³ et 10⁴ mol⁻¹.L.s⁻¹. Dans une autre étude, Zepp et al. (1992) ont montré que Fe²⁺ et ses complexes oxalate et citrate réagissaient efficacement avec H₂O₂ pour produire OH[•] en solution aqueuse dans la gamme de pH 3-8. Ces complexes minimisent la formation des précipités du fer(III). De plus, les réactions des radicaux OH[•] avec ces ligands et ces complexes sont relativement lentes, puisque la constante de vitesse de la réaction du radical OH[•] avec l'acide oxalique est d'environ 10⁷ mol⁻¹.L.s⁻¹ et celle avec l'acide citrique en milieu acide fort (pH 1-2) est de 5x10⁷ à 5x10⁸ mol⁻¹.L.s⁻¹. L'oxalate et le citrate ont été choisis comme ligands car ils sont présents dans les systèmes naturels et forment des complexes fortement liés avec Fe³⁺, l'oxalate étant le meilleur choix en solutions acides et le citrate en milieux aqueux neutres.

2.2.2. Principales réactions en présence de substrats organiques

2.2.2.1. Mécanismes réactionnels

La présence d'un substrat organique (noté R ou RH si ce dernier possède un hydrogène labile) modifie les réactions prépondérantes présentées précédemment dans le système Fenton, puisque celui-ci va réagir avec les radicaux présents dans le milieu, et tout particulièrement les radicaux hydroxyles. Le **Tableau 2.3** résume les principales réactions mettant en jeu le substrat organique et susceptibles de se produire en solution aqueuse.

Même si le peroxyde d'hydrogène est un fort agent oxydant qui réagit rapidement avec des métaux de transition pour former un oxydant capable de dégrader des molécules organiques, sa réaction directe avec de nombreux composés organiques est très lente, c'est pourquoi elle n'apparaît pas dans le tableau présenté.

2.2.2.1.1. Formation des radicaux organiques [•]ROH et R[•]

Les radicaux hydroxyles générés en solution par la réaction de Fenton (réaction A1) sont extrêmement réactifs, et leur constante de vitesse de réaction avec la majorité des composés

organiques est de l'ordre de $10^7 - 10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$. Par exemple, la vitesse d'oxydation du benzène dans l'eau par OH^\bullet est de $4,4 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ (*Edwards et Curci, 1992*). Ils réagissent « non sélectivement » avec les composés organiques, soit par un mécanisme d'addition sur une double liaison carbone-carbone (réaction B1), soit par un mécanisme d'abstraction d'un atome d'hydrogène s'il y a présence d'un hydrogène labile dans le substrat initial (réaction B2), pour former respectivement les intermédiaires réactionnels radicalaires $\bullet\text{ROH}$ et R^\bullet .



Ces réactions sont cinétiquement équivalentes. Une réaction d'addition est préférentiellement observée sur les molécules insaturées (*Walling, 1975*). Les radicaux organiques intermédiaires $\bullet\text{ROH}$ et R^\bullet peuvent ensuite être oxydés par Fe^{3+} (réactions B3 et B5), O_2 (réactions B4, B10 et B11), H_2O_2 (réaction B7), OH^\bullet (réaction B8) ou par d'autres intermédiaires.

Tableau 2.3 : Principales réactions se produisant en solution aqueuse en présence du réactif de Fenton et mettant en jeu un substrat organique R ou RH.

N°	Réactions	k ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$)	Références
B1	$R + \text{OH}^\bullet \rightarrow \bullet\text{ROH}$	-	Walling, 1975
B2	$\text{RH} + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{R}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$10^7 - 10^{10}$	Walling, 1975
B3	$\bullet\text{ROH} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{ROH} + \text{Fe}^{2+}$	-	Walling, 1975
B4	$\bullet\text{ROH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{ROH} + \text{O}_2^{\bullet-}$	-	Walling, 1975
B5	$\text{R}^\bullet + \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{ROH}$	-	Walling, 1975 ; Merz et Waters, 1949a
B6	$\text{R}^\bullet + \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{RH}$	-	Walling, 1975 ; Merz et Waters, 1949a
B7	$\text{R}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{ROH} + \text{OH}^\bullet$	-	Merz et Waters, 1949a
B8	$\text{R}^\bullet + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{ROH}$	-	Merz et Waters, 1949a
B9	$2\text{R}^\bullet \rightarrow \text{R}_2$	-	Merz et Waters, 1949a
B10	$\bullet\text{R}'\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{R}' + \text{HO}_2^\bullet$	-	Kolthoff et Medalia, 1949
B11	$\bullet\text{R} + \text{O}_2 \rightarrow \text{ROO}^\bullet$	$10^8 - 10^9$	Gallard, 1998
B12	$\text{ROO}^\bullet + \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{ROOH} + \text{Fe}^{3+}$	$5 \times 10^5 - 1,1 \times 10^6$	Gallard, 1998
B13	$\text{ROOH} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{RO}^\bullet + \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	-	Kolthoff et Medalia, 1949
B14	$\text{RO}^\bullet + \text{RH} \rightarrow \text{ROH} + \text{R}^\bullet$	-	Kolthoff et Medalia, 1949
B15	$\text{RO}^\bullet + \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{ROH} + \text{Fe}^{3+}$	-	Kolthoff et Medalia, 1949
B16	$\text{ROO}^\bullet + \text{RH} \rightarrow \text{ROOH} + \text{R}^\bullet$	-	Kolthoff et Medalia, 1949
B17	$\text{ROO}^\bullet + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ROH} + \text{HO}_2^\bullet$	-	Kolthoff et Medalia, 1949

Note : $\bullet\text{R}'\text{H}$: radical formé dans le cas particulier où R^\bullet comporte un hydrogène labile.

En réalité, le caractère dit « non sélectif » des radicaux hydroxyles doit être pris avec précaution. En effet, OH^\bullet est électrophile. Par conséquent, il est plus réactif envers les composés aromatiques et aliphatiques insaturés qu'envers les composés aliphatiques saturés. Pour la même raison, la réactivité augmente en présence de groupements donneurs d'électrons

sur le substrat organique (par exemple, –OH, –OR, et amide) et diminue en présence de groupements accepteurs d'électrons (par exemple, –C=O et –COOH) (Walling, 1975 ; Metelitsa, 1971). Les radicaux HO₂[•] et O₂^{•-} peuvent aussi réagir avec les composés organiques mais, à l'inverse du radical hydroxyle, ils présentent une moindre réactivité et une grande sélectivité vis-à-vis de leur oxydation (Bielski et al., 1985).

2.2.2.1.2. Réactivité du radical [•]ROH

L'intermédiaire radicalaire [•]ROH peut être oxydé, soit par l'ion ferrique, régénérant ainsi l'ion ferreux (réaction B3) qui peut réinitier une nouvelle séquence de la réaction A1, soit par l'oxygène moléculaire (réaction B4). Ces deux réactions conduisent à l'alcool correspondant comme produit d'oxydation.



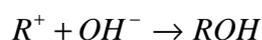
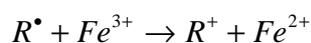
Si l'oxygène est l'agent oxydant, alors l'anion superoxyde (O₂^{•-}) ou son acide correspondant le radical hydroperoxyde (HO₂[•]) seront générés selon le pH (le pKa du couple HO₂[•]/O₂^{•-} étant de 4,8 comme nous l'avons déjà indiqué). En présence d'un excès de peroxyde d'hydrogène initial par rapport au fer(II), le fer étant très rapidement oxydé en fer(III), O₂^{•-} peut agir comme un réducteur pour régénérer Fe²⁺ (réaction A12) et ainsi initier une nouvelle séquence de la réaction A1.

2.2.2.1.3. Réactivité du radical R[•]

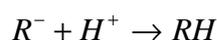
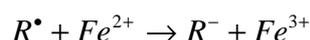
Le radical R[•] peut subir une oxydation par le fer ferrique (réaction B5) et ainsi régénérer Fe²⁺, ou une réduction par le fer ferreux (réaction B6) qui régénère le substrat organique parent RH (Walling, 1975 ; Merz et Waters, 1949a).



Les réactions B5 et B6 ont lieu en deux étapes. La première étape de B5 produit un carbocation R⁺ qui réagit rapidement par la suite avec les ions OH⁻ (d'après Utset et al., 2000).



La première étape de B6 produit un carbanion R⁻ qui lui réagit avec les ions H⁺.



Dans certains cas, le radical R^{\bullet} peut réagir avec le peroxyde d'hydrogène et ainsi régénérer le radical hydroxyle (réaction B7) :



Théoriquement, il peut également se produire une réaction d'addition (réaction B8) ou de dimérisation (réaction B9), toutes deux étant des réactions de terminaison.

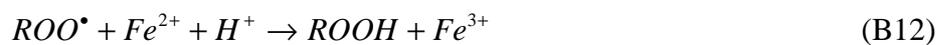


Toutefois, des études sur les produits d'oxydation excluent la dimérisation des radicaux comme réaction de terminaison prédominante, notamment lorsque les substrats organiques sont relativement volumineux, comme par exemple les HAP (*Merz et Waters, 1949a*).

L'intermédiaire réactionnel R^{\bullet} , s'il possède un deuxième atome d'hydrogène labile (on le notera alors $\bullet R'H$), peut également réagir avec O_2 (transfert d'un atome d'hydrogène) pour produire le radical HO_2^{\bullet} (réaction B10) et générer un composé organique stable R' (qui contient une double liaison). L'oxygène moléculaire peut aussi s'ajouter à l'intermédiaire R^{\bullet} (réaction B11) pour donner un nouvel intermédiaire radicalaire, le radical libre peroxy ROO^{\bullet} (*Kolthoff et Medalia, 1949*) :



Puis, le radical peroxy ainsi formé peut donner lieu aux réactions suivantes (*Legrini et al., 1993 ; Kolthoff et Medalia, 1949*) :



Par conséquent, en présence d'oxygène dissous, la formation du radical peroxy a un effet inhibiteur sur l'oxydation de substrats organiques car elle conduit à des réactions qui consomment le fer(II), conduisant ainsi à une moins bonne efficacité du système Fenton.

Toutefois, la présence d'oxygène améliore la minéralisation et empêche la réaction de dimérisation B9 de se produire. De plus, Gallard (1998) a montré que, pour des concentrations élevées en réactifs [fer(II) et H₂O₂] et de faibles concentrations initiales en composés organiques ($\leq 1 \mu\text{mol.L}^{-1}$), la concentration en oxygène n'avait pas d'influence sur leur cinétique d'oxydation car les concentrations en radicaux peroxydes ROO• (qui sont fonctions de la concentration initiale en composé organique) restent faibles et leur impact sur la vitesse d'oxydation du fer(II) était peu important ($k_{[\text{Fe(II)}].[\text{ROO}\bullet]} \ll k_{[\text{Fe(II)}].[\text{H}_2\text{O}_2]} + k_{[\text{Fe(II)}].[\text{OH}\bullet]}$).

2.2.2.2. Cinétique de dégradation

2.2.2.2.1. Cas général

Sur le plan cinétique, la vitesse de réaction du radical hydroxyle sur les composés organiques obéit à une loi cinétique d'ordre 2 : ordre 1 par rapport à la concentration en composé organique et ordre 1 par rapport à la concentration en OH•. Aussi peut-on écrire la vitesse de disparition d'un substrat organique RH de la manière suivante ($k_{\text{OH}\bullet}$ étant la constante de vitesse de la réaction entre RH et OH•) :

$$-\frac{d[\text{RH}]}{dt} = k_{\text{OH}\bullet} \cdot [\text{OH}\bullet] \cdot [\text{RH}]$$

La réaction A1, qui génère le radical hydroxyle, est l'étape limitante dans l'oxydation de la plupart des composés organiques puisque cette réaction est relativement lente ($55\text{-}76 \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{s}^{-1}$) par rapport à la consommation des radicaux hydroxyles par les composés organiques et par les intermédiaires et sous-produits d'oxydation formés, un processus extrêmement rapide avec des constantes de vitesse de l'ordre de 10^7 à $10^{10} \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{s}^{-1}$.

Les radicaux hydroxyles étant lentement générés et rapidement consommés, il en résulte que la concentration en radicaux hydroxyles est maintenue dans la solution à une concentration quasi-stationnaire. On peut donc écrire :

$$\frac{d[\text{OH}\bullet]}{dt} = 0$$

La concentration en radicaux hydroxyles étant constante, la vitesse d'oxydation du composé organique peut être décrite par une loi cinétique apparente d'ordre 1 par rapport à la concentration en composé organique :

$$-\frac{d[\text{RH}]}{dt} = k_{\text{app}} \cdot [\text{RH}]$$

avec : $k_{app} = k_{OH} \cdot [OH^\bullet]$

Il s'ensuit que la cinétique de dégradation du substrat organique peut être décrite par l'équation ci-dessous :

$$\ln\left(\frac{[RH]}{[RH]_0}\right) = -k_{app} \cdot t$$

Le suivi de la disparition du substrat en fonction du temps permet donc d'estimer de manière expérimentale la constante cinétique du pseudo-premier ordre (k_{exp} , estimation de k_{app}).

2.2.2.2. Cas particulier des systèmes pour lesquels H_2O_2 est en excès

Comme nous l'avons mentionné auparavant, dans de tels systèmes, la décomposition du peroxyde d'hydrogène se fait en deux phases bien distinctes : une première phase au cours de laquelle les radicaux hydroxyles sont produits par réaction de H_2O_2 sur Fe^{2+} (réaction A1), puis une seconde qui apparaît lorsque tout le fer ferreux initial a été consommé par la réaction précédente. Cette seconde phase concerne la régénération du fer ferreux par action de H_2O_2 sur le fer ferrique produit (réaction A2), qui va ensuite pouvoir réagir avec le peroxyde d'hydrogène en excès pour générer à nouveau des radicaux hydroxyles. Compte tenu de la vitesse beaucoup plus lente de la réaction A2 par comparaison avec la réaction A1, la seconde phase est plus ralentie que la première. Il s'ensuit une concentration en radicaux OH^\bullet durant la seconde phase plus faible que durant la première. Par conséquent, expérimentalement on observe une cinétique d'oxydation de substrat organique qui se déroule en deux temps (Gallard, 1998), comme cela est représenté sur la **Figure 2.1**.

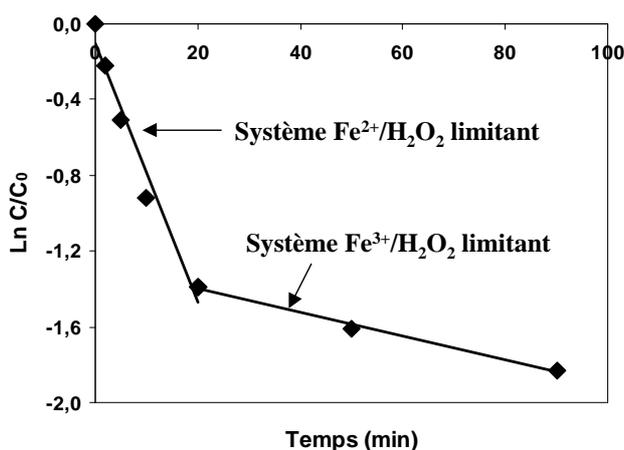


Figure 2.1 : Cinétique de disparition d'un substrat organique dans le cas où $[H_2O_2]_0 / [Fe^{2+}]_0 > 2$.

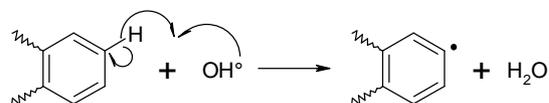
Il a pu être montré que, si la concentration en H_2O_2 est trop importante dans le milieu, l'oxydation du substrat organique est diminuée durant la première phase, en raison d'une consommation des radicaux produits par le peroxyde d'hydrogène en excès (*Gallard, 1998*).

2.2.2.3. Cas particulier des hydrocarbures aromatiques polycycliques

Quelques études ont pu estimer les constantes de vitesse de réaction des radicaux sur certains HAP. Il apparaît que les réactions sont très rapides. Ainsi, la constante de vitesse de la réaction entre le radical OH^\bullet et le benzo[a]pyrène a été estimée à $10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ (*Haag and Yao, 1992*), et celle entre ce même composé et $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$ à $10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ (*Bielski et al., 1985*). Les radicaux $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$ sont donc moins réactifs vis-à-vis du benzo[a]pyrène que le radical hydroxyle. Lindsey et Tarr (2000a et 2000b) ont étudié la dégradation en solution aqueuse du fluorène, du phénanthrène, et du pyrène séparément par le réactif de Fenton. Ils ont déterminé des constantes de vitesse de réaction du second ordre pour ces trois HAP avec les radicaux hydroxyles de $1,9$ à $3,2 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le fluorène, $2,3 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le phénanthrène et $1,5 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le pyrène. Malgré tout, peu d'études ont été menées à ce jour sur l'application du réactif de Fenton à la dégradation des HAP en solution aqueuse.

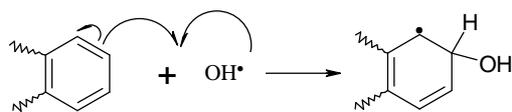
2.2.2.3.1. Mécanismes d'action des radicaux hydroxyles

Comme nous l'avons mentionné dans la **partie 2.2**, les radicaux hydroxyles réagissent avec les composés organiques selon deux voies, soit l'addition sur une double liaison carbone-carbone (réaction B1), soit l'abstraction d'un atome d'hydrogène (réaction B2). Dans le cas des composés aromatiques, dont les HAP constituent un cas particulier, la réaction B2 peut s'écrire ainsi :



Elle est suivie d'une réaction plus favorable en terme de stabilité électronique du noyau benzénique, qui est l'addition d'un autre radical hydroxyle sur l'intermédiaire radicalaire précédemment formé, pour générer un composé hydroxylé (réaction B8). Pour les HAP, la réaction de dimérisation (réaction B9) est peu probable en raison d'un fort encombrement stérique. L'oxydation du radical R^\bullet par le fer ferrique (réaction B5) et sa réduction par le fer ferreux (réaction B6) devraient également être défavorisées en raison de l'instabilité des intermédiaires générés (i.e. le carbocation R^+ et le carbanion R^- respectivement).

La réaction B1 conduit à la formation d'un radical de type cyclohexadiényle comme indiqué ci-dessous :



Ce radical est stabilisé par résonance. Par la suite, il peut réagir avec le fer ferrique ou l'oxygène moléculaire pour générer le produit hydroxylé correspondant, se recombiner avec un autre radical $\bullet\text{ROH}$ pour redonner le composé initial ainsi qu'un dérivé hydroxylé, ou encore réagir avec le composé de départ pour former des composés biphényles (cette dernière voie étant peu probable pour les HAP du fait de l'encombrement stérique) (*Metelitsa, 1971*). Les conditions du milieu (ex : le pH et la concentration en oxygène) influent sur les réactions se produisant.

Les premières études menées quant à l'oxydation de composés aromatiques par les radicaux hydroxyles privilégient le mécanisme de substitution électrophile. Ainsi, Merz et Waters (1949b) ont confirmé ce mécanisme pour le benzène. En effet, ils ont montré que le radical hydroxyle attaquait relativement facilement le noyau benzénique pour donner un radical aryle libre $\text{R}\bullet$ (réaction B2) qui, par la suite, réagit selon les réactions de terminaison B8 et B9, la réaction de dimérisation (réaction B9) étant minoritaire par rapport à la réaction d'addition du radical $\text{OH}\bullet$ (réaction B8). D'autres études ont montré (*Al-Hayek et Doré, 1985 ; Baxendale et Magee, 1953*) que le radical $\text{R}\bullet$ obtenu lors de l'attaque de $\text{OH}\bullet$ était capable de réduire le fer(III), pour régénérer le fer(II) et former un produit hydroxylé selon la réaction B5. Dans les deux cas, les produits d'oxydation obtenus sont essentiellement des composés ortho- et para-hydroxylés, ce qui confirme le caractère électrophile du radical hydroxyle.

Mais la majorité des études, ainsi que les travaux récents, privilégient l'addition comme mécanisme prépondérant de l'attaque de $\text{OH}\bullet$ sur les composés aromatiques (*Walling et Johnson, 1975 ; Ito et al., 1992*), ce qui a par la suite été confirmé par des analyses isotopiques (i.e. ^2D et ^{18}O) (*Smith et Norman, 1963 ; Metelitsa, 1971*). Ceci pourrait s'expliquer par la stabilisation par mésomérie du radical cyclohexadiényle ainsi formé.

2.2.2.3.2. Identification de sous-produits d'oxydation

Certaines études sur l'oxydation du naphthalène par le radical hydroxyle en phase gazeuse ont montré que le mécanisme d'oxydation était principalement une addition du radical $\text{OH}\bullet$ sur le naphthalène pour donner les intermédiaires radicalaires I et II qui réagissent ensuite avec

l'oxygène moléculaire pour former le 1- et le 2-naphtol (Bunce *et al.*, 1997 ; Atkinson *et al.*, 1987). Hykrdová *et al.* (2002) ont proposé un mécanisme analogue pour la dégradation photoinduite du naphtalène en solution aqueuse par le fer(III) en présence de perchlorate. Dans un premier temps (**Figure 2.2**), le radical hydroxyle s'additionne sur la double liaison C₁-C₂, qui a la plus forte densité électronique, pour former les intermédiaires radicalaires du type cyclohexadiényle I et II. Puis, ces deux intermédiaires (isomères Ia et IIa) sont attaqués par une molécule d'oxygène pour former les radicaux *trans*-peroxydes IIIa et IVa, qui se décomposent pour donner respectivement le 1-naphtol et le 2-naphtol, après élimination du radical HO₂[•].

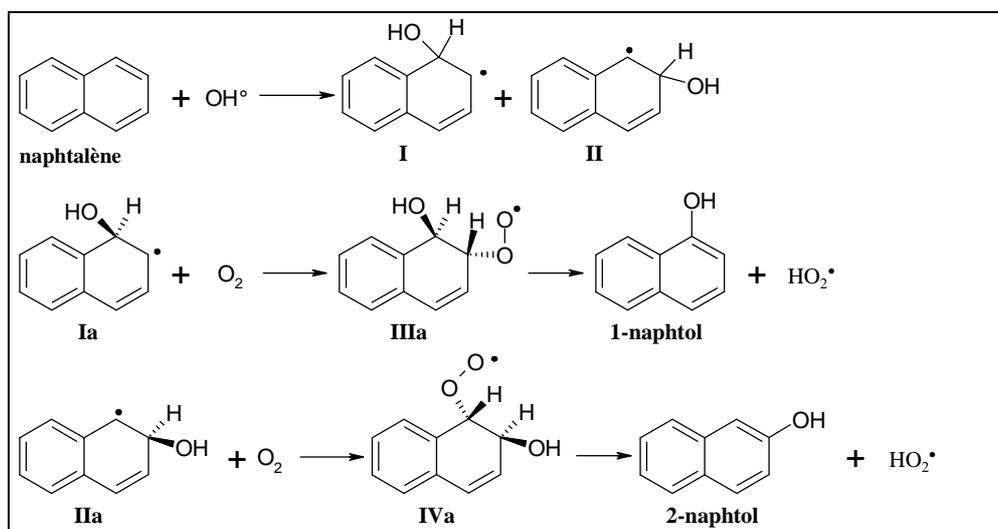


Figure 2.2 : Schéma 1 du mécanisme d'oxydation photoinduite du naphtalène par le fer(III) en présence de perchlorate – Formation du 1- et du 2-naphtol (Hykrdová *et al.*, 2002).

La nature électrophile du radical OH[•] est confirmée car on obtient les produits ortho (1-naphtol) et para (2-naphtol) hydroxylés. Cinq sous-produits d'oxydation du naphtalène sont formés : le 1- et le 2-naphtol, la 1,2- et la 1,4-naphtoquinone, et un produit de clivage d'un cycle aromatique qui est le 2-formylcinnamaldéhyde. Les schémas réactionnels de formation de ces sous-produits d'oxydation sont donnés en **annexe VIII**.

Toutefois, les mécanismes mis en jeu dépendent de la structure des HAP. Ainsi, le fluorène et l'acénaphène, qui possèdent respectivement un et deux carbones saturés, peuvent réagir avec les radicaux hydroxyles par une réaction d'abstraction d'un atome d'hydrogène sur ces carbones saturés. Par contre, les autres HAP réagissent probablement préférentiellement par addition du radical hydroxyle sur un cycle aromatique (Brubaker *et Hites*, 1998).

Kelley *et al.* (1991) n'ont observé aucune minéralisation du naphtalène en présence du réactif de Fenton contrairement au fluorène, au phénanthrène et au benzo[a]pyrène. Un mécanisme

simplifié de la minéralisation du pyrène a été proposé plus récemment, comme indiqué sur la **Figure 2.3** ci-dessous.

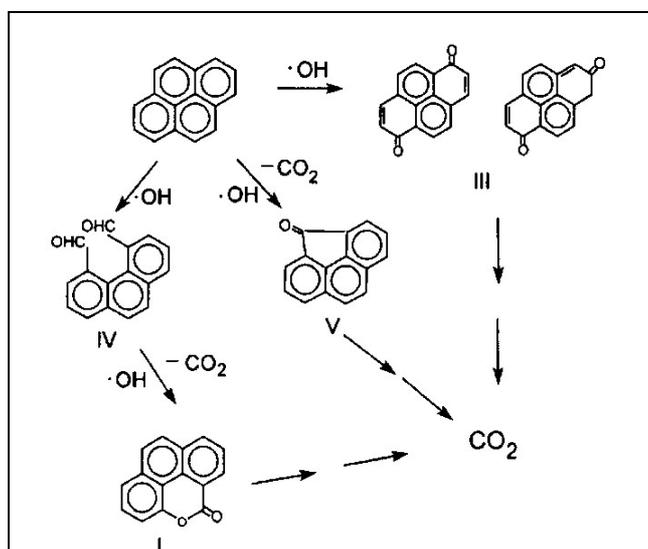


Figure 2.3 : Schéma réactionnel de l'oxydation du pyrène par le radical hydroxyle (Wen *et al.*, 2003).

Le rendement d'oxydation des sous-produits hydroxylés formés dépend du degré d'hydroxylation et de la position des différents substituants sur le cycle aromatique. En effet, pour des dérivés phénoliques, le rendement d'oxydation diminue avec le degré d'hydroxylation (Al-Hayek *et Doré*, 1985). Par ailleurs, ces produits hydroxylés peuvent réagir avec le fer(III) pour régénérer le fer(II) par transfert d'électrons, et propager le processus d'oxydation (Barbeni *et al.*, 1987 ; Kang *et al.*, 2002 ; Chen *et Pignatello*, 1997). Ainsi, il a été montré que les 1,2- et 1,4-hydroquinones, produits d'oxydation initiaux majeurs du phénol, réduisaient Fe^{3+} pour régénérer Fe^{2+} et former les benzoquinones correspondantes (**Figure VIII.5 en annexe VIII**) (Chen *et Pignatello*, 1997 ; Al-Hayek *et Doré*, 1985). La réduction de l'ion Fe^{3+} par cette voie est beaucoup plus rapide que celle par H_2O_2 .

L'oxydation des composés aromatiques conduit au final à la formation d'acides et de diacides insaturés et saturés. Certains acides carboxyliques (ex : acide acétique, malonique, maléique, fumarique) et cétones (ex : acétone) ne sont pas sensiblement attaqués par OH^\bullet (Merz *et Waters*, 1949a). D'autres acides ou leurs intermédiaires radicalaires (par exemples, les acides muconiques et propioniques) peuvent régénérer Fe(II) (Kwon *et al.*, 1999 ; Walling *et El-Taliawi*, 1973). Il a également été observé que certains acides (ex : acides oxalique et salicylique) ou d'autres produits d'oxydation (ex : quinones ou dérivés hydroxylés) pouvaient consommer le fer et ainsi inhiber la décomposition du composé organique parent (Kwon *et al.*, 1999 ; Potter *et Roth*, 1993 ; Chen *et Pignatello*, 1997 ; Kang *et al.* 2002).

En début de réaction, l'oxydation du composé aromatique ne dépend que de la concentration en radicaux hydroxyles générés en solution par la réaction A1. Puis, une fois tout le fer(II) consommé, elle va dépendre de la régénération de Fe^{2+} . Ceci peut être obtenu par réduction de Fe^{3+} , d'une part, par le peroxyde d'hydrogène (réaction A2), et d'autre part par les intermédiaires radicalaires formés (réaction B5) ou encore les sous-produits ou produits d'oxydation formés. D'après Al-Hayek et Doré (1985), on peut classer ces composés en trois grandes catégories.

Dans la première catégorie, on trouve les composés capables de régénérer Fe^{3+} en Fe^{2+} et/ou susceptibles de donner des intermédiaires radicalaires capables de régénérer Fe^{2+} , comme l'hydroquinone. Dans ce cas, si la vitesse initiale de la réaction dépend de la génération des radicaux hydroxyles, donc de la concentration initiale en Fe^{2+} , une fois tout le fer(II) consommé, elle dépendra principalement de la régénération de Fe^{2+} par les intermédiaires réactionnels et les produits d'oxydation, si on considère que la vitesse de la réaction A2 est négligeable. Par conséquent, le rendement de la réaction sera indépendant de la concentration initiale en Fe^{2+} .

La deuxième catégorie concerne les composés susceptibles de régénérer lentement Fe^{3+} en Fe^{2+} , comme les acides muconique et propionique. Dans ce cas, la vitesse de disparition du composé parent après consommation des ions ferreux initiaux sera fonction de la vitesse de régénération des ion Fe^{2+} , et éventuellement de la vitesse de la réaction A2.

La dernière catégorie concerne les composés qui ne peuvent pas réduire Fe^{3+} en Fe^{2+} ou qui ne sont pas susceptibles de donner des intermédiaires capables de régénérer le fer(II). Dans ce cas, le rendement de dégradation ainsi que la vitesse d'oxydation du composé parent dépendront de la concentration en radicaux hydroxyles formés, donc de la concentration initiale en ions ferreux.

2.2.3. Choix des conditions de mise en œuvre du système Fenton

L'efficacité du système Fenton est fonction de nombreux paramètres tels que les concentrations initiales en ions ferreux et en peroxyde d'hydrogène, les concentrations initiales en substrats organiques, le pH, la température, la présence d'oxygène moléculaire dissous, et la quantité de composés inorganiques présents initialement dans le milieu tels que les ions sulfates ou chlorures.

Pour une concentration initiale en substrats organiques et une température données, les trois principaux paramètres qui peuvent influencer sur l'efficacité du réactif de Fenton sont la

concentration initiale en fer(II), la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène et le pH de la solution aqueuse.

2.2.3.1. Choix des espèces inorganiques apportées

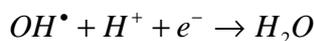
Comme nous l'avons déjà indiqué, il convient de tenir compte des réactions possibles mettant en jeu les espèces inorganiques présentes dans le milieu, celles-ci pouvant complexer les ions ferreux ou ferriques, consommer des radicaux hydroxyles, ou générer des radicaux moins réactifs. Le choix des espèces inorganiques apportées se fait, d'une part sur le choix de la nature du sel de fer(II), et d'autre part sur la nature de l'acide utilisé pour acidifier la solution si nécessaire. Ainsi, on peut apporter le fer(II) sous formes de chlorures, sulfates, nitrates ou perchlorates. De la même manière, le milieu peut être acidifié par ajout d'acide chlorhydrique, sulfurique, nitrique ou perchlorique. Pour éviter de complexifier le système, il paraît judicieux d'ajouter dans les deux cas les mêmes espèces inorganiques, c'est-à-dire chlorures, sulfates, nitrates ou perchlorates.

L'ajout de sulfates peut sembler intéressant, De Laat et al. (2004) ayant mis en évidence une augmentation sensible de la vitesse de réaction entre Fe(II) et H₂O₂ en présence d'ions sulfates, par comparaison avec les autres ions testés (i.e. chlorures, nitrates, perchlorates). Ils attribuent cela à une plus grande réactivité du complexe FeSO₄ comparé à Fe(II). Cependant, parallèlement, la présence de sulfates ou de chlorures conduit à une diminution de la vitesse de décomposition de H₂O₂ par le fer(III), vraisemblablement en raison d'une complexation du fer(III) par ces anions, alors que les ions perchlorates et nitrates n'ont aucun effet (*De Laat et al., 2004 ; Pignatello, 1992*). Par ailleurs, en présence de sulfates ou de chlorures, la formation dans le milieu des radicaux SO₄^{•-} et Cl₂^{•-} peut conduire à une oxydation moins efficace, en raison d'une réactivité moins grande de ces radicaux comparés aux radicaux OH[•]. De plus, en présence de chlorures, la formation de sous-produits d'oxydation chlorés potentiellement toxiques a été reportée (*Kiwi et al., 2000*). Une activité mutagène élevée dans le test de *Salmonella* TA-100 a été trouvée pour quelques dérivés de HAP chlorés (*Corless et al., 1990*).

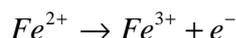
2.2.3.2. Choix du pH

L'efficacité de la dégradation et les formes intermédiaires sont contrôlées par le pH de la solution. La réaction de Fenton a généralement lieu en milieu très acide pour prévenir la

précipitation des sels de fer (particulièrement les sels ferriques) en hydroxydes correspondants (Kuo, 1992). Cependant, si la concentration en protons est trop élevée, il peut y avoir consommation des radicaux hydroxyles par la demi-réaction rédox ci-dessous dont la constante de vitesse est relativement élevée ($k_{OH\cdot, H^+} = 7 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$) (Tang et Huang, 1996).



Les électrons peuvent provenir de la demi-réaction d'oxydation du fer ferreux en fer ferrique :



Il s'ensuit la réaction globale suivante :



Sachant que la constante de vitesse d'oxydation de la plupart des substrats organiques par le radical hydroxyle est de l'ordre de 10^7 - $10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$, à des pH inférieurs à 2, les protons pourraient inhiber la dégradation de ces substrats de par la consommation en radicaux par la réaction précédente. En outre, les milieux très acides inhibent la complexation du fer ferrique, en déplaçant l'équilibre vers le fer ferrique libre dans la solution :



Par conséquent, en milieu très acide, la régénération du fer ferreux devient problématique. Aussi est-il généralement établi que le pH optimum de la réaction de Fenton se situe aux alentours de 2,5-3,5 (Kuo et Lo, 1999 ; Pignatello, 1992 ; Sedlak et Andren, 1991a et 1991b). Les expériences menées confirment ces prédictions théoriques. Par exemple, une étude sur la dégradation des chlorobiphényles en solution aqueuse par la réaction de Fenton photo-assistée a montré qu'à pH 2, bien qu'il y ait une dégradation satisfaisante des composés parents, une grande quantité d'intermédiaires était formée en début de réaction et n'était dégradée qu'ultérieurement. La dégradation optimale est obtenue à pH 3. A ce pH, peu d'intermédiaires sont formés et ils sont rapidement dégradés. A pH 4, les composés parents et les intermédiaires sont lentement dégradés (Kuo et Lo, 1999).

2.2.3.3. Choix des concentrations en réactifs

Une oxydation du substrat optimale peut être obtenue si la consommation des radicaux hydroxyles par les réactifs eux-mêmes, c'est-à-dire le peroxyde d'hydrogène et l'ion ferreux, est limitée. Ceci implique que, ni le peroxyde d'hydrogène, ni l'ion ferreux ne doivent être surdosés afin que la quantité maximale de radicaux hydroxyles soit disponible pour, par la

suite, oxyder les polluants organiques. D'autre part, le rapport $[H_2O_2]_0 / [Fe^{2+}]_0$ doit être optimisé. En effet, en présence d'un excès d'ions Fe^{2+} par rapport au peroxyde d'hydrogène, il peut y avoir un arrêt rapide des réactions et de plus, le fer(III) généré en excès peut s'hydrolyser et former des précipités. Par contre, en présence d'un excès de peroxyde d'hydrogène par rapport aux ions ferreux, l'oxydation chimique est favorisée en raison de la régénération possible du fer ferreux. Tang et Huang (1996) ont montré que le rapport optimal entre le peroxyde d'hydrogène et l'ion ferreux pouvait théoriquement être exprimé comme ci-dessous, indifféremment du substrat oxydé :

$$\left(\frac{[H_2O_2]}{[Fe^{2+}]} \right)_{opt} = \frac{k_{Fe^{2+},OH\cdot}}{k_{H_2O_2,OH\cdot}}$$

Pour une valeur de $k_{Fe^{2+},OH\cdot}$ de $4,3 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ et de $k_{H_2O_2,OH\cdot}$ comprise entre 2 et $3,8 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$, le rapport H_2O_2 sur ions ferreux optimal devrait varier entre 11 et 21,5. Un excès en peroxyde d'hydrogène par rapport à l'ion ferreux semble donc nécessaire pour mener à bien l'oxydation de substrats organiques. Toutefois, si l'excès de peroxyde d'hydrogène devient trop important, celui-ci peut alors devenir un consommateur important de radicaux hydroxyles, selon les réactions A5 et A13 ci-dessous :



Par conséquent, un rapport $[H_2O_2]_0 / [Fe^{2+}]_0$ de l'ordre de dix semble le plus judicieux en théorie.

2.2.3.4. Choix du mode d'ajout des réactifs

En pratique, il est souvent préférable d'ajouter la solution d'ions ferreux au milieu réactionnel avant celle de peroxyde d'hydrogène. En effet, en présence de l'ion ferreux seul, aucune oxydation des substrats ne peut avoir lieu alors qu'en présence de peroxyde d'hydrogène seul, une faible mais non négligeable dégradation est possible en raison du pouvoir oxydant de H_2O_2 . Toutefois, l'ajout de H_2O_2 doit se faire assez rapidement, sinon on peut observer une autooxydation partielle du fer(II) en présence d'oxygène dissous (réaction A21), qui conduit à la formation *in situ* de H_2O_2 , d'où une initiation de la réaction de Fenton possible comme nous l'avons déjà mentionné.

L'ajout de H_2O_2 se fait le plus souvent en une seule fois, en tout début de réaction. Mais il peut être avantageux dans certains cas de faire plusieurs ajouts à des temps différents, ceci

afin de limiter l'excès de peroxyde d'hydrogène dans la solution, et donc la consommation en radicaux hydroxyles qui pourrait en découler. Il est aussi possible de faire un ajout continu dans le temps, en ajoutant lentement et progressivement une petite quantité connue de peroxyde d'hydrogène à une solution contenant un excès d'ions ferreux Fe^{2+} et de substrat sous agitation vigoureuse afin de minimiser les réactions de compétition (Walling, 1975).

2.2.3.5. Choix de la température

La température agissant de manière positive sur la cinétique des réactions, une température suffisante est nécessaire pour que les réactions d'oxydation aient lieu. Ainsi, il a pu être montré qu'une température de $+4^\circ\text{C}$ inhibait la minéralisation du benzo[a]pyrène (Kelley *et al.*, 1991). Celle-ci devient possible partiellement à $+24^\circ\text{C}$. Par contre, l'augmentation de la température (i.e. $+40^\circ\text{C}$ et $+68^\circ\text{C}$) diminue le pourcentage de benzo[a]pyrène minéralisé, en accord avec le fait que les réactions de minéralisation sont exothermiques. Aussi, une température proche de l'ambiante semble-t-elle la plus appropriée, ce qui pourrait d'ailleurs justifier le fait que la plupart des études sur le système Fenton sont menées à température ambiante.

2.2.3.6. Concentration en oxygène dissous

En toute rigueur, il faudrait aussi tenir compte de la présence de l'oxygène moléculaire dissous. En effet, la présence d'oxygène dissous conduit à la formation de radicaux peroxydes organiques ROO^\bullet , qui peuvent ensuite modifier de façon importante les vitesses d'oxydation des composés organiques et les vitesses de décomposition de H_2O_2 . Ainsi, Gallard (1998) a pu montrer que les cinétiques d'oxydation du diuron et de l'isoproturon étaient plus faibles en présence d'oxygène dissous. A l'inverse, dans certaines conditions (concentrations en réactifs H_2O_2 et Fe(II) importantes et concentration initiale en substrat organique faible), la concentration en oxygène n'a aucune influence sur la cinétique d'oxydation de l'atrazine ni sur celle de décomposition du peroxyde d'hydrogène.

Cependant, l'étude du mécanisme réactionnel a montré que certaines réactions, notamment celles mettant en jeu les radicaux HO_2^\bullet et $\text{O}_2^{\bullet-}$, produisent de l'oxygène moléculaire avec des constantes de vitesse non négligeables (entre 10^5 et $10^{10} \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{s}^{-1}$). Par conséquent, il est difficile de travailler en absence totale d'oxygène dissous.

2.2.4. Conclusions

Le système Fenton constitue un procédé d'oxydation avancée séduisant de par sa simplicité de mise en œuvre. Les quelques travaux menés sur l'oxydation des HAP semblent montrer une efficacité certaine de ce procédé. Toutefois, la plupart de ces études ayant été réalisées dans des conditions particulières (ex : en solution éthanolique), des expériences complémentaires sont nécessaires afin de mieux appréhender l'efficacité du système Fenton en solution aqueuse. C'est ce que nous nous sommes efforcés de faire dans un premier temps, et les résultats sont présentés dans la partie qui suit.

Compte tenu des mécanismes susceptibles de se produire dans le milieu, nous avons choisi de mettre en œuvre le système Fenton dans les conditions suivantes : (1) acidification du milieu à pH initial égal à 3, les conditions optimales de pH étant entre 2,5 et 3,5 ; (2) présence de sulfates (i.e. acidification à l'aide d'acide sulfurique et ajout de sulfate de fer), ces anions étant susceptibles d'accélérer la cinétique de la réaction entre le fer(II) et le peroxyde d'hydrogène en raison d'une plus grande réactivité de FeSO_4 ; (3) expériences menées à l'obscurité (pour éviter les réactions de photolyse) et à température ambiante ; (4) ajout de peroxyde d'hydrogène en une seule fois au temps zéro pour la majorité des expériences.

Le système a été étudié, soit avec un léger excès en peroxyde d'hydrogène (i.e. $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 / [\text{Fe(II)}]_0 = 2$), soit en présence d'un excès plus important de peroxyde d'hydrogène (i.e. $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 / [\text{Fe(II)}]_0 = 10$, rapport théoriquement optimal comme indiqué précédemment, d'après les constantes de vitesse).

2.3. Matériel et méthodes

2.3.1. Généralités

Les caractéristiques des produits, réactifs et solvants utilisés pour l'étude, ainsi que la procédure de nettoyage des récipients et la préparation des différentes solutions communes aux deux séries d'étude (**chapitres 2 et 3**) figurent en **annexe IX**.

2.3.2. Mode opératoire

Toutes les expériences ont été menées à température ambiante dans des erlenmeyers de 50 mL en verre ou Téflon, bouchés et protégés de la lumière par du papier aluminium, pour éviter toute réaction de photolyse. Trois répétitions ont été réalisées pour chaque expérience (à partir

des écart-types déterminés expérimentalement, les intervalles de confiance à 95% ont été estimés). Par conséquent, chaque résultat est présenté comme étant la « *valeur moyenne* $\pm t.s/\sqrt{n}$ », t étant la variable de Student, s l'estimation de l'écart-type, et n le nombre de répétitions (ex : $t = 4,303$ pour $n = 3$).

2.3.2.1. Sans réactif de Fenton

Dans une fiole jaugée en verre ou en Téflon de 25 mL, on verse quelques millilitres de la solution appropriée (i.e. eau milli-Q acidifiée à pH 3, eau acidifiée/méthanol 80/20 (v/v) ou 60/40 (v/v), eau acidifiée/éthanol 80/20 (v/v), eau acidifiée/acétonitrile 80/20 (v/v), ou solutions de surfactants à pH 3 (Brij-35 à 10^{-5} ou 5×10^{-5} mol.L⁻¹, SDS à 1,25 ou 3×10^{-3} mol.L⁻¹). La préparation de ces différentes solutions est décrite dans l'**annexe IX**. 200 μ L de chaque solution standard de HAP (fluoranthène, benzo[b]fluoranthène et benzo[a]pyrène) à 10 mg.L⁻¹ dans l'acétonitrile sont ensuite ajoutés pour obtenir une concentration finale de 80 μ g.L⁻¹ de chaque HAP. Puis, on complète à 25 mL avec la solution appropriée. Il est important de ne pas ajouter les HAP avant la solution car, en raison du faible volume de standard ajouté, l'acétonitrile peut s'évaporer et les HAP s'adsorber sur le récipient.

La solution contenant les trois HAP est ensuite rapidement transvasée dans un erlenmeyer en verre ou en Téflon recouvert de papier aluminium et bouché. La solution est agitée à l'aide d'un barreau magnétique tout au long de l'expérience. Un aliquote (1 mL) du milieu réactionnel est prélevé à différents temps (au temps t_0 et après 45, 120 et 180 min). Il est important de noter que, dans toutes les expériences, le milieu réactionnel est préalablement homogénéisé pendant 5 min avant le premier prélèvement considéré comme étant celui au temps t_0 . Dans chaque aliquote prélevé, 250 μ l de méthanol sont ajoutés pour stabiliser la solution, et le milieu est neutralisé avec 20 μ L de NaOH à 0,05 mol.L⁻¹ avant l'analyse directe en HPLC-FD. L'analyse est effectuée dans les dix minutes suivant le prélèvement, une diminution significative de la fluorescence des échantillons ayant été observée après quelques heures (imputable à l'adsorption partielle des HAP sur les parois des récipients).

En fin d'expérience (i.e. au bout de 3 h de temps de contact), le milieu réactionnel est jeté, et le récipient rincé par 25 mL d'acétonitrile. La solution organique est agitée pendant 2 h pour désorber les HAP éventuellement adsorbés sur les parois du récipient. Puis, un aliquote (2 mL) de cette solution est prélevé et directement analysé par HPLC-FD.

2.3.2.2. Avec réactif de Fenton

Pour toutes les expériences en présence du réactif de Fenton, les fioles jaugées de 25 mL et les erlenmeyers de 50 mL utilisés sont en Téflon. Toutes les expériences ont été réalisées à pH 3, de nombreuses études ayant montré que c'était le pH optimal de la réaction de Fenton, à température ambiante, à l'obscurité, et à une concentration en HAP de $80 \mu\text{g.L}^{-1}$.

2.3.2.2.1. Etude des cinétiques de dégradation

2.3.2.2.1.1. Effet des concentrations initiales en réactif de Fenton

En tout, cinq expériences en présence de différentes concentrations en ions ferreux et peroxyde d'hydrogène ont été réalisées en solution aqueuse.

Le milieu réactionnel est composé d'un mélange des trois HAP à $80 \mu\text{g.L}^{-1}$ dans 25 mL d'eau milli-Q préalablement acidifiée à pH 3. Après 3 min d'agitation, un volume approprié d'une solution mère de fer(II) est ajouté pour obtenir une concentration finale en ions ferreux de $1,0 \times 10^{-5}$, $8,2 \times 10^{-5}$, $1,6 \times 10^{-4}$ ou $3,1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Puis, après 2 min d'agitation, 1 mL du milieu réactionnel est prélevé (temps t_0) avant l'ajout d'un volume approprié d'une solution mère de peroxyde d'hydrogène pour obtenir une concentration finale en H_2O_2 de $1,0 \times 10^{-4}$, $1,7 \times 10^{-4}$, $3,2 \times 10^{-4}$, $1,6 \times 10^{-3}$ ou $3,1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Dans tous les cas, le volume ajouté de fer(II) et de peroxyde d'hydrogène est supérieur à 20 μL pour une meilleure répétabilité des résultats mais inférieur à 100 μL (<1% du volume total de la solution) pour éviter l'effet de dilution.

Un aliquote (1 mL) du milieu réactionnel est prélevé à différents temps (au temps t_0 et après 45, 120 et 180 min). Dans chaque échantillon prélevé, 250 μL de méthanol sont ajoutés pour arrêter la réaction de Fenton, le méthanol étant connu pour être un piège à radicaux. Le milieu est ensuite neutralisé avec 20 μL de NaOH à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ avant analyse directe en HPLC-FD. En parallèle, pour chaque temps étudié, l'adsorption des HAP sur les parois du récipient est estimée, en rinçant le récipient par de l'acétonitrile (25 mL, agitation pendant 2 h). Puis, 2 mL de solution sont prélevés et directement analysés en HPLC-FD. Ceci permet, pour chaque temps étudié, de déterminer la quantité de HAP restant en solution et celle adsorbée sur les parois du récipient par rapport au temps t_0 , et par conséquent d'estimer le pourcentage réel de dégradation.

2.3.2.2.1.2. En présence d'un co-solvant

En tout, quatre expériences ont été réalisées dans des milieux différents (mélange eau acidifiée/méthanol 60/40 (v/v), eau acidifiée/éthanol 80/20 (v/v), ou solution de Brij-35 à

10^{-5} mol.L⁻¹ à pH 3) en présence de concentrations en ions ferreux et en peroxyde d'hydrogène identiques. Le mode opératoire est similaire à celui décrit précédemment. Le milieu réactionnel est composé d'un mélange des trois HAP à 80 µg.L⁻¹ dans 25 mL d'une solution aqueuse en présence du co-solvant (méthanol, éthanol ou Brij-35). Il est préalablement agité pendant 3 min avant l'ajout d'un volume approprié d'une solution mère de fer(II) (concentration finale en ions ferreux de $1,6 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹). Puis, après 2 min d'agitation, 1 mL du milieu réactionnel est prélevé (temps t_0), avant l'ajout d'un volume approprié d'une solution mère de peroxyde d'hydrogène (concentration finale en H₂O₂ de $3,2 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹). Il est important de prélever cet échantillon avant l'ajout de H₂O₂, pour éviter toute dégradation des HAP, la génération des radicaux hydroxyles étant très rapide.

Des prélèvements (1 mL) sont ensuite effectués à différents temps (5, 10, 25, 45, 120 et 180 min dans la solution de Brij-35 à 10^{-5} mol.L⁻¹ à pH 3 ; et 10, 30, 45, 120 et 180 min en présence de 40% de méthanol ou 20% d'éthanol). Dans chaque échantillon prélevé, 250 µL de méthanol sont ajoutés pour arrêter la réaction de Fenton, et le milieu est neutralisé avec 20 µL de NaOH à 0,05 mol.L⁻¹ avant l'analyse directe en HPLC-FD.

En présence d'un co-solvant, les échantillons sont relativement stables dans le temps. Cependant, pour chaque temps étudié, l'adsorption des HAP sur les parois du récipient a tout de même été estimée après rinçage par de l'acétonitrile (25 mL, agitation pendant 2 h). Puis, 2 mL de cette solution organique de rinçage sont prélevés et directement analysés en HPLC-FD.

2.3.2.2.2. Etude des produits d'oxydation formés

2.3.2.2.2.1. Mode opératoire

En raison des faibles concentrations en produits d'oxydation formés et de la faible sensibilité de la méthode de détection utilisée (le détecteur UV étant beaucoup moins sensible que le détecteur de fluorescence), il n'est pas possible de suivre la formation des produits d'oxydation par prélèvement de 1 mL du milieu réactionnel suivi de l'analyse directe par HPLC-DAD. Par conséquent, une étape de pré-concentration est nécessaire pour chaque temps étudié. La méthode retenue pour concentrer les solutions est l'extraction sur phase solide (SPE : *solid phase extraction*).

La composition du milieu réactionnel au temps t_0 est déterminée selon le mode opératoire suivant. Une solution de chaque HAP, ou d'un mélange des trois HAP à 80 µg.L⁻¹, est préparée dans 25 mL d'eau milli-Q préalablement acidifiée à pH 3. Puis, un volume approprié

d'une solution mère de fer(II) est ajouté après 3 min d'agitation (concentration finale en ions ferreux égale à $3,1 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹). La solution est agitée pendant 2 min puis 5 mL de méthanol sont immédiatement ajoutés au milieu réactionnel et la solution est agitée pendant au moins 10 min avant passage en SPE.

Pour le suivi de la formation des produits d'oxydation, le mode opératoire est le même, sauf qu'après addition du fer(II) et agitation pendant 2 min, un volume approprié d'une solution mère de peroxyde d'hydrogène est ajouté pour obtenir une concentration finale en H₂O₂ de $3,1 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹. Au bout d'un temps donné, 5 mL de méthanol sont ajoutés pour arrêter la réaction de Fenton et la solution est agitée pendant au moins 10 min avant passage en SPE.

Pour l'application du réactif de Fenton à un mélange des trois HAP dans l'eau acidifiée à pH 3, la formation des produits d'oxydation a été étudiée au temps t_0 , et après 5, 15, 45, 120 et 180 min de réaction. Pour chaque temps, trois répétitions ont été réalisées. Pour l'expérience avec chaque HAP seul, la formation des produits d'oxydation a été étudiée au temps t_0 , et après 5, 15, 45, 120 et 180 min de réaction pour le fluoranthène, et après 2, 5, 15 et 45 min de réaction pour le benzo[a]pyrène.

2.3.2.2.2. Etude préliminaire en extraction sur phase solide

Marcé et Borrull (2000), dans une synthèse des différentes études réalisées sur l'extraction des HAP par SPE, ont montré que de nombreux facteurs pouvaient influencer l'efficacité d'extraction, tels que la nature de la phase solide contenue dans la cartouche SPE et sa masse, le conditionnement de la cartouche SPE, les débits lors du conditionnement de la matrice, de la percolation de l'échantillon et de l'étape d'élution, le séchage de la phase avant élution, la nature du solvant d'élution, ainsi que la concentration des HAP et la présence d'un solvant organique ou d'un surfactant dans l'échantillon.

Dans des études préliminaires, nous avons estimé les rendements d'extraction des trois HAP contenus dans un mélange eau acidifiée/éthanol 80/20 (v/v) par SPE, sous différentes conditions. Le volume total de l'échantillon est de 20 mL et la concentration initiale des trois HAP dans les échantillons est de 90, 25 et 15 µg.L⁻¹ pour le fluoranthène, le benzo[b]fluoranthène et le benzo[a]pyrène respectivement. Les cartouches SPE utilisées sont remplies de silice greffée C₁₈ (ENVI-18, Supelco, 0,5 g, 6 mL). Deux répétitions de chaque expérience ont été réalisées.

Dans un premier temps, nous avons voulu étudié l'effet d'une étape de séchage avant l'étape d'élution sur les rendements de récupération des HAP, une étude ayant montré une nette amélioration des rendements d'extraction des HAP après séchage de la phase solide (*Kiss et*

al., 1996). Les principales étapes de l'extraction sur phase solide sont présentées dans l'**annexe X**. Le support est tout d'abord conditionné avec 5 mL de méthanol suivi de 5 mL d'eau milli-Q à pH 3. Puis, l'échantillon est transféré dans la cartouche. Après percolation de l'échantillon, la phase solide est séchée pendant 15 min (par aspiration sous vide) ou non. Enfin, les HAP sont élués avec 4 x 4 mL d'acétonitrile dans des tubes différents.

La **Figure 2.4** montre les rendements de récupération des trois HAP avec et sans l'étape de séchage de la phase solide.

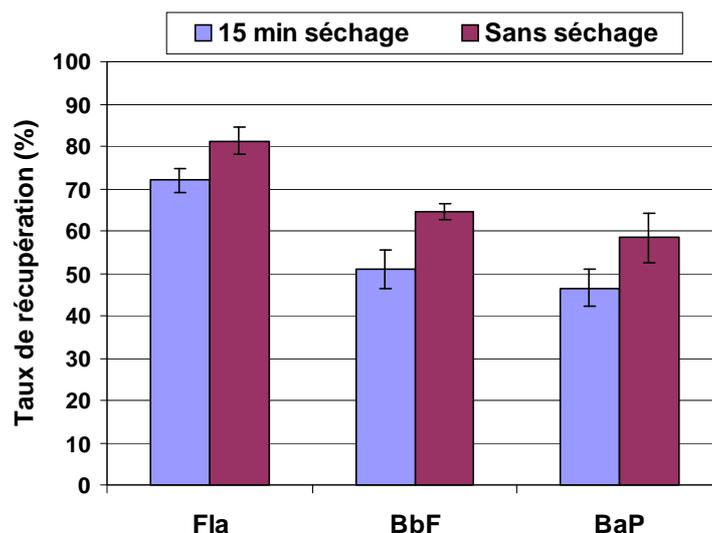


Figure 2.4 : Rendements de récupération (%) des trois HAP contenus dans un mélange eau acidifié/éthanol 80/20 (v/v) après extraction sur phase solide (silice greffée C₁₈), avec et sans étape de séchage (n=2 ; \pm écart-type).

On observe que les rendements de récupération sont significativement plus élevés sans l'étape de séchage. Nos résultats sont donc contraires à ceux obtenus par Kiss et al. (1996). Ceci peut être dû à la différence de solvant utilisé pour l'éluion. En effet, dans nos expériences, nous utilisons de l'acétonitrile qui est relativement polaire alors que dans l'étude de Kiss et al. (1996), les solvants utilisés sont soit le tétrahydrofurane, soit le dichlorométhane qui sont beaucoup plus apolaires. Par conséquent, il est possible que des traces d'eau puissent interférer lors de l'éluion des HAP avec ces deux solvants.

Dans les deux cas et pour les trois HAP, les rendements de récupération ne sont pas satisfaisants ($\leq 80\%$). L'échantillon étant composé de 20% d'éthanol, il est possible qu'une partie des HAP ne soit pas retenue par l'adsorbant lors de la percolation de l'échantillon. Nous avons donc récupéré l'échantillon percolé et nous l'avons extrait une deuxième fois sur une cartouche neuve. Aucune trace de HAP n'ayant été détectée dans les derniers extraits, on peut donc en conclure que les faibles rendements de récupération ne sont pas dus à des pertes

de HAP lors de la percolation de l'échantillon mais probablement à une trop forte interaction entre l'adsorbant et les HAP. En effet, le solvant d'élution utilisé, l'acétonitrile est relativement polaire donc il est possible qu'il ne permette pas une élution efficace des HAP. Nous avons donc par la suite étudié l'influence de la nature du solvant d'élution. Les expériences sont réalisées sans séchage de la phase solide.

La **Figure 2.5** présente les rendements de récupération obtenus pour les trois HAP après élution avec 4 x 4 mL d'acétonitrile, 2 x 4 mL d'un mélange acétonitrile/tétrahydrofurane 1/1 (v/v) et 2 x 4 mL de tétrahydrofurane.

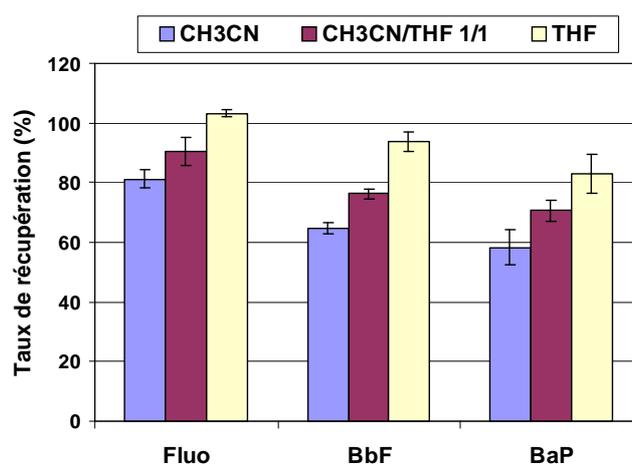


Figure 2.5 : Rendements de récupération (%) des trois HAP après élution avec 4 x 4 mL d'acétonitrile, 2 x 4 mL d'un mélange acétonitrile/tétrahydrofurane 1/1 (v/v) et 2 x 4 mL de tétrahydrofurane. (n=2 ; \pm écart-type)

On observe une nette amélioration des rendements de récupération des trois HAP avec l'augmentation du pourcentage de tétrahydrofurane dans le solvant d'élution, en accord avec d'autres études (Kootstra *et al.*, 1995 ; Sun *et al.*, 1998). D'autre part, en présence de tétrahydrofurane, le volume de solvant nécessaire pour éluer une plus grande quantité de HAP est divisé par deux. Les meilleurs résultats sont obtenus avec 100% de tétrahydrofurane (100, 94 et 83% de rendements de récupération du fluoranthène, benzo[b]fluoranthène et benzo[a]pyrène respectivement contre seulement 81, 65 et 58% avec l'acétonitrile pur avec un volume deux fois plus élevé). Ces résultats confirment l'hypothèse que les HAP interagissent fortement avec la phase solide greffée C₁₈.

2.3.2.2.2.3. Choix des conditions d'extraction sur phase solide

Le but de nos expériences est de concentrer les produits d'oxydation des HAP éventuellement formés en solution pour pouvoir les détecter par HPLC-DAD, nous avons par la suite choisi

comme phase solide un copolymère styrène-divinylbenzène (PS-DVB) (Bond Elut PPL, 0,2 g, 3 mL, Varian). Cette phase est préférée à la silice greffée C₁₈ car elle conduit à une rétention plus importante des composés aromatiques (grâce à des interactions de type électrons π). Par conséquent, les produits d'oxydation éventuellement formés par clivage des cycles aromatiques, tels que les dérivés de l'acide benzoïque, devraient être retenus davantage. D'autre part, en raison de la large gamme de polarité des composés à éluer, nous avons choisi un mélange méthanol/tétrahydrofurane 50/50 (v/v) comme solvant d'élution.

La cartouche est conditionnée avec 2 x 2,5 mL d'un mélange méthanol/tétrahydrofurane 50/50 (v/v), suivi de 2 x 2,5 mL de méthanol et enfin de 2 x 2,5 mL d'eau milli-Q acidifiée à pH 3 (débit < 1 mL.min⁻¹). De plus, la phase est mise en contact avec le mélange méthanol/tétrahydrofurane 50/50 (v/v) pendant 3 min en tout début de conditionnement. On fait ensuite percoler tout l'échantillon aqueux à travers la cartouche (débit ~ 1 mL.min⁻¹). Aucune étape de séchage de la cartouche n'est réalisée compte tenu des résultats de nos essais sur silice C₁₈. Le solvant d'élution est donc ensuite immédiatement ajouté, en le laissant imprégner statiquement la phase solide pendant 3 min avant élution. L'élution est réalisée avec 5 x 1 mL d'un mélange méthanol/tétrahydrofurane 50/50 (v/v), et les extraits sont récupérés séparément dans cinq tubes, avant d'être analysés par HPLC-DAD.

Les échantillons issus des expériences avec le réactif de Fenton sont des solutions aqueuses acides qui contiennent 16,7% de méthanol (le volume total étant de 30 mL). Par conséquent, nous avons réalisé la pré-concentration par SPE sur des échantillons préparés dans ce milieu. Pour un mélange des trois HAP à 80 $\mu\text{g.L}^{-1}$, on récupère 99,6% du fluoranthène, 72,7% du benzo[b]fluoranthène et 70,7% du benzo[a]pyrène avec une bonne répétabilité (RSDs<5%). Pour les HAP étudiés individuellement, on récupère respectivement 94,5 et 69,6% du fluoranthène et du benzo[a]pyrène avec une bonne répétabilité (RSDs<5%). La procédure de concentration élaborée est donc satisfaisante pour extraire des composés très apolaires comme les trois HAP étudiés d'une matrice aqueuse contenant 16,7% de méthanol.

Parallèlement, l'analyse directe par HPLC-DAD de huit produits d'oxydation possibles des HAP a été effectuée (le 1,2,3,4-tétrahydroxyfluoranthène, la 9,10-anthraquinone, la 9,10-phénanthrènequinone, la 9-fluorénone, l'anhydride 1,8-naphtalique, la benzoquinone, l'hydroquinone et l'acide benzoïque), à différentes concentrations dans un mélange méthanol/tétrahydrofurane 50/50 (v/v). Les spectres UV de chacun de ces composés ont donc pu être déterminés, et comparés par la suite avec ceux des produits détectés dans les échantillons traités par le réactif de Fenton en vue d'une identification des produits formés. Dans les conditions de SPE précédentes, on récupère 78% du tétrahydroxyfluoranthène seul

($C_0=80 \mu\text{g.L}^{-1}$), qui est parmi les produits disponibles celui qui a la masse moléculaire la plus élevée.

2.3.3. Méthodes d'analyse

La chromatographie liquide haute performance (HPLC *high performance liquid chromatography*) en phase inverse a été utilisée pour séparer les différents composés d'intérêt, couplée à trois modes de détection différents, choisis en fonction de leur sensibilité et des objectifs recherchés : le détecteur de fluorescence (FD *fluorescence detector*), le détecteur UV à barrette de diodes (DAD *diode-array detector*) et le spectromètre de masse (MS *mass spectrometer*). Nous n'avons pas effectué d'analyses par couplage chromatographie en phase gazeuse – spectrométrie de masse (GC-MS) car une étape de dérivation aurait été nécessaire pour les produits d'oxydation en raison de la présence de groupements polaires dans les molécules, ce qui aurait été délicat compte tenu des très faibles concentrations ($<1 \text{ mg.L}^{-1}$) attendues dans nos échantillons après application du réactif de Fenton aux solutions aqueuses de HAP (une étape de dérivation étant toujours susceptible de conduire à des pertes et/ou contaminations).

La détection par fluorescence est utilisée pour quantifier les HAP en raison de sa très grande sensibilité. De plus, elle est très spécifique, un couple de longueurs d'onde d'excitation et d'émission étant défini pour chaque molécule. Elle permet donc une simplification du chromatogramme, en s'affranchissant de la détection de molécules interférentes qui ne fluorescent pas.

Le détecteur UV à barrette de diodes permet d'effectuer des mesures d'absorbance simultanées sur une large gamme de longueurs d'onde. Il permet ainsi d'obtenir les spectres d'absorption caractéristiques pour chaque molécule, et constitue donc par là-même un outil d'identification. Pour cette raison, nous avons suivi la formation de certains produits d'oxydation par HPLC-DAD (sous réserve que ceux-ci ne soient pas trop polaires, une étape de pré-concentration par SPE sur une phase PS-DVB apolaire étant réalisée avant l'analyse). Cependant, cette technique de détection étant beaucoup moins sensible que la fluorescence, elle aura dans notre étude un intérêt avant tout qualitatif, la quantification étant parfois impossible compte tenu des faibles concentrations dans les échantillons.

Enfin, nous avons réalisé quelques analyses par couplage HPLC-MS, avec une source d'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI *atmospheric pressure chemical ionisation*).

Les caractéristiques des appareillages utilisés ainsi que les programmes d'analyse et la méthode de quantification sont présentés en **annexe XI**. La séparation des composés a été réalisée sur silice greffée C₁₈ à l'aide d'un gradient d'éluion.

2.4. Résultats et discussion

La concentration initiale en HAP a été choisie en tenant compte des concentrations initiales en HAP contenus dans les échantillons de boue d'Achères, et des conditions expérimentales retenues. Ainsi, la concentration en HAP dans la boue varie de 0,3 à 1,2 mg.kg⁻¹ MS, et les expériences ont été menées avec un rapport volume de solution (mL)/masse de boue (g) de 10. Par conséquent, en prenant une concentration moyenne en HAP de 0,8 mg.kg⁻¹ MS, la concentration attendue pour chaque HAP dans la solution aqueuse est de 80 µg.L⁻¹, dans l'hypothèse où la désorption des HAP de la boue est totale. L'un de nos objectifs étant de trouver des conditions favorisant cette désorption (i.e. favorisant la solubilisation des HAP dans la solution), nous avons choisi cette concentration dans nos solutions, bien qu'elle soit supérieure à la solubilité du benzo[b]fluoranthène et benzo[a]pyrène. Toutes les expériences ont donc été menées avec une concentration initiale de 80 µg.L⁻¹ pour chaque HAP. Les trois HAP sont introduits à la même concentration initiale ce qui permettra par la suite de faire une étude comparative de leurs vitesses de dégradation.

L'adsorption des HAP sur les parois des récipients pendant le stockage de solutions aqueuses, responsable des pertes en polluants, étant un phénomène bien connu, nous avons étudié dans un premier temps la stabilité des trois HAP en solutions aqueuses avant d'appliquer le réactif de Fenton à ces solutions.

2.4.1. Etudes sur la stabilité des trois HAP en solutions aqueuses

Les HAP étant fortement hydrophobes, leur solubilisation et leur maintien en solution aqueuse posent un certain nombre de problèmes. Aussi, l'exactitude et la précision des résultats peuvent-elles être très affectées par un certain nombre de facteurs incluant le temps d'équilibrage incomplet des hydrocarbures avec le milieu aqueux, la dispersion plutôt que la réelle dissolution des hydrocarbures, ou encore les pertes dues à l'adsorption des HAP de la solution sur les parois des récipients. L'ampleur de l'adsorption est variable et fonction de la manière dont les solutions ont été préparées. La nature du récipient utilisé joue également un rôle très important. En effet, de nombreuses études ont montré que les composés

hydrophobes, tels les HAP, ont une forte affinité pour le verre et le Téflon. Pour cette raison, nous avons tout particulièrement étudié l'effet de ces deux matériaux sur l'adsorption des HAP.

2.4.1.1. Effet de la nature du matériau utilisé

Des expériences ont été réalisées sans réactif de Fenton pour étudier le comportement des HAP en solution aqueuse. Nous avons étudié, dans un premier temps, la stabilité d'un mélange des trois HAP dans l'eau pure à pH 3 sous agitation, dans des récipients en verre. La **Figure 2.6a** montre une nette et rapide disparition du benzo[b]fluoranthène et du benzo[a]pyrène dans le temps. Après 3 h de contact, environ 80% de ces deux HAP ont disparu. En revanche, aucune disparition significative du fluoranthène n'est observée. May et Wasik (1978) ont obtenu des résultats similaires. Ils ont étudié les propriétés d'adsorption du benzo[a]pyrène sur des récipients en verre et ont observé, dans des solutions statiques, une perte rapide en benzo[a]pyrène due à l'adsorption de ce dernier sur la surface en verre (53% de pertes après 1 h de contact), le fait d'agiter les solutions ne réduisant que très faiblement les pertes. Dans notre étude, après 1 h d'agitation, environ 40% du benzo[a]pyrène initial ont disparu. D'autres études ont mis en évidence l'adsorption des HAP sur des surfaces en verre. Notamment, Ogan et al. (1978) ont observé qu'un des problèmes majeurs rencontrés lors de la concentration et de la détermination de traces de HAP dans des échantillons aqueux était l'adsorption des HAP sur les surfaces en verre et en métal. Les effets de l'adsorption sur les surfaces ont pu être directement démontrés, l'aire des pics chromatographiques obtenus après injection de solutions de HAP décroissant avec l'âge des solutions. La silanisation de la verrerie avec du diméthylchlorosilane réduit considérablement cet effet. Plus récemment, Sicilia et al. (1999) ont observé une diminution progressive de la concentration en HAP ($C_0=2 \mu\text{g.L}^{-1}$) dans le temps quand la solution aqueuse pure est conservée dans des récipients en verre. Après 4 jours de temps de contact, 20% et 30% du fluoranthène et du benzo[a]pyrène respectivement sont adsorbés sur les parois. Crosby et al. (1981) ont obtenu des résultats similaires puisque dans une eau filtrée dopée après 3 jours de contact avec un récipient en verre, ils ont récupérés 69% du fluoranthène initial ($[\text{Fla}]_0 = 50 \text{ ng.L}^{-1}$), 75% du benzo[b]fluoranthène ($[\text{BbF}]_0 = 1 \text{ ng.L}^{-1}$) et 81% du benzo[a]pyrène ($[\text{BaP}]_0 = 10 \text{ ng.L}^{-1}$). Dans ces deux études où les concentrations initiales du benzo[a]pyrène et du benzo[b]fluoranthène sont inférieures à leur solubilité dans l'eau, l'adsorption des deux HAP observée est plus lente et plus faible que celle observée dans nos expériences. En effet, nous

travaillons avec des concentrations initiales en benzo[a]pyrène et en benzo[b]fluoranthène largement supérieures à leur solubilité dans l'eau (ceci afin de mettre en évidence l'effet d'un co-solvant sur leur solubilisation comme indiqué précédemment).

Nous avons également réalisé des expériences dans des récipients en polypropylène. Les résultats obtenus ont montré une disparition totale des trois HAP au bout de 2 h de contact. Ceci est tout à fait cohérent avec les résultats de García Pinto et al. (1994), qui ont également observé une disparition totale du fluoranthène et du benzo[a]pyrène après 2 h de contact avec un récipient en polyéthylène.

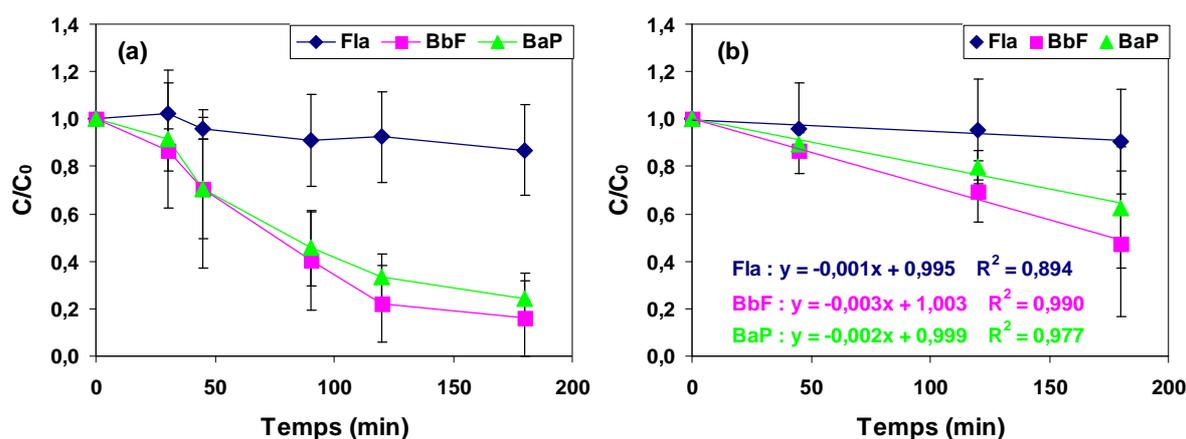


Figure 2.6 : Suivi de la disparition moyenne des trois HAP ($[HAP]_0=80 \mu\text{g.L}^{-1}$) en solution aqueuse pH 3 ($n=3$, IC à 95%) : (a) dans un récipient en verre (b) dans un récipient en Téflon.

Nous avons donc, par la suite, testé l'utilisation de récipients en Téflon, une étude ayant montré une nette diminution de la disparition du benzo[b]fluoranthène dans ce matériau par rapport au verre et au polyéthylène (López García et al., 1992). Nos expériences confirment ce résultat. En effet, dans le récipient en Téflon, il y a 40% et 50% de disparition du benzo[a]pyrène et du benzo[b]fluoranthène respectivement après 3 h de contact (Figure 2.6b), contre 80% environ dans le récipient en verre (Figure 2.6a). Aucune disparition significative du fluoranthène n'est observée.

On peut remarquer que la disparition des trois HAP suit une loi de vitesse du premier ordre. En effet, on observe une corrélation linéaire de $\ln C/C_0$ avec le temps ($R^2 > 0,95$) (Figure 2.7). La disparition du benzo[b]fluoranthène et du benzo[a]pyrène est environ trois fois plus rapide dans les récipients en verre que dans ceux en Téflon.

Les récipients étant bouchés et entourés d'aluminium, la disparition des HAP en solution ne peut être due ni à leur volatilisation, ni à leur photolyse. Elle résulte donc de leur adsorption sur les parois du récipient. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons déterminé la quantité de HAP récupérés après rinçage des parois du récipient et du barreau magnétique avec de

l'acétonitrile. Le barreau magnétique est également rincé car une étude a mis en évidence une rétention significative des HAP, dont le benzo[a]pyrène, sur les barreaux magnétiques en Téflon (Ackerman et Hurtubise, 2000).

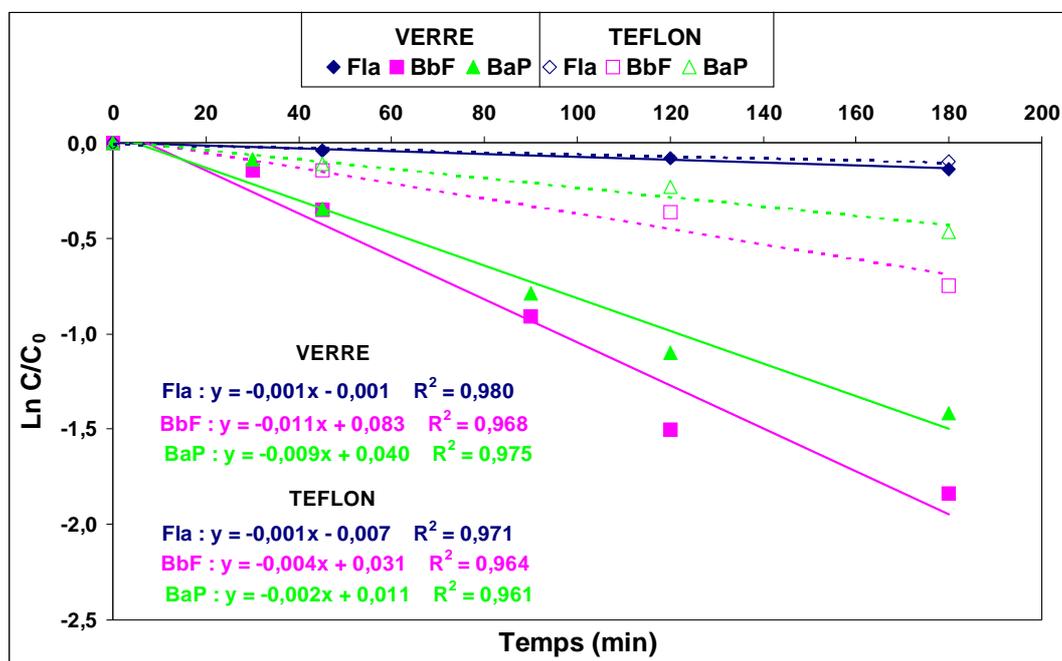


Figure 2.7 : Cinétiques de disparition des 3 HAP ($[HAP]_0=80 \mu\text{g.L}^{-1}$) dans le temps en solution aqueuse pH 3 – Comparaison verre/Téflon.

Les résultats obtenus (Figure 2.8) confirment l'hypothèse que les pertes en HAP observées sont dues à leur adsorption sur les parois des récipients. Le rendement de récupération total après 3 h de contact (HAP restants en solution aqueuse + HAP désorbés avec CH_3CN) est satisfaisant ($\geq 90\%$).

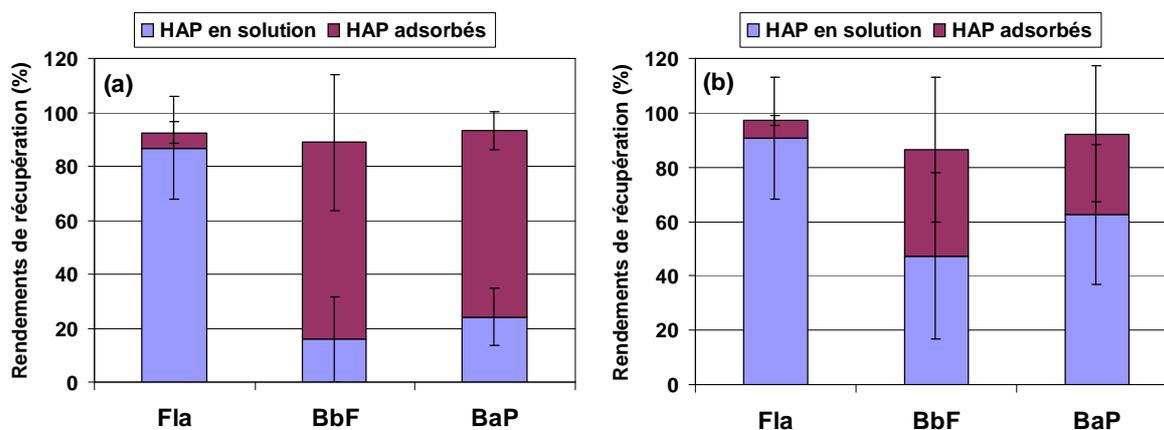


Figure 2.8 : Rendements de récupération (%) des 3 HAP ($[HAP]_0=80 \mu\text{g.L}^{-1}$) après 3 h de temps de contact en solution aqueuse pH 3 (n=3, IC à 95%) : (a) récipient en verre, (b) récipient en Téflon.

Cependant, dans les deux cas (récipients en verre ou en Téflon), on observe une très mauvaise répétabilité des rendements de récupération des HAP en solution et des HAP adsorbés. Ceci pourrait s'expliquer en partie par la présence de colloïdes de HAP en solution, et donc par des solutions non homogènes. En effet, il convient de souligner le fait que nous avons préparé les solutions aqueuses de HAP par dilution de solutions mères contenant les HAP initialement dans l'acétonitrile. Par conséquent, il est tout à fait possible que des suspensions colloïdales ou microcristallines de HAP se soient formées lors du mélange de la solution d'acétonitrile contenant les HAP avec la phase aqueuse, ce phénomène ayant pu être observé auparavant (*Li et Lee, 2001 ; Johnson et Amy, 1995 ; Weinberger et Cline Love, 1984*). La quantité de colloïdes ou microcristaux dépend directement de l'hydrophobie des composés (elle est corrélée au coefficient de partage octanol-eau K_{ow}) et de la concentration en HAP (elle augmente avec celle-ci) (*Li et Lee, 2001 ; Li et Lee, 2000*). De plus, en dépit du fait que le pourcentage de colloïdes formé diminue à de faibles concentrations en HAP, la formation de colloïdes est tout de même observée à des concentrations largement en dessous de la solubilité du HAP dans l'eau (*Li et Lee, 2001*). Une fois formées dans l'eau, les traces de colloïdes de HAP apparaissent relativement stables à température ambiante (25°C). Toutefois, la présence de petites quantités d'électrolytes inorganiques (ex : Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-) peut fortement réduire la stabilité des colloïdes. Nos résultats semblent montrer que les ions sulfates (SO_4^{2-} majoritairement à pH 3 car le pKa du couple HSO_4^-/SO_4^{2-} est de 2) présents dans nos solutions (l'acide sulfurique ayant été utilisé pour acidifier les solutions à pH 3) ne permettent pas de s'affranchir complètement de la présence de ces colloïdes.

Dans nos expériences, l'intensité des phénomènes d'adsorption des HAP dépend fortement de leur structure et de leur solubilité dans l'eau. En effet, le fluoranthène, qui est présent initialement à une concentration trois fois inférieure à sa solubilité dans l'eau (i.e. 260 $\mu g.L^{-1}$ à 25°C), est très faiblement adsorbé (<10% après 3 h de contact). Par contre, le benzo[b]fluoranthène et le benzo[a]pyrène, qui sont présents initialement à des concentrations largement supérieures à leur solubilité dans l'eau (i.e. 1,5 et 3,8 $\mu g.L^{-1}$ respectivement à 25°C), sont fortement adsorbés. De plus, l'adsorption du benzo[b]fluoranthène, moins soluble dans l'eau et plus hydrophobe que le benzo[a]pyrène, est plus importante et environ deux fois plus rapide que celle de ce dernier (**Figure 2.7**).

Il est intéressant de constater que les constantes de vitesse d'adsorption des trois HAP déterminées précédemment (i.e. pentes des droites de la **Figure 2.7**) sont linéairement corrélées ($R^2 > 0,97$) au logarithme du coefficient de partage octanol-eau ($\log K_{ow}$) des HAP

(Figure 2.9). Josefson et al. (1984) ont également trouvé une bonne corrélation entre les coefficients de partage octanol-eau et l'adsorption des HAP sur le Téflon. Le caractère hydrophobe est donc l'une des propriétés des HAP régissant leur stabilité en solutions aqueuses.

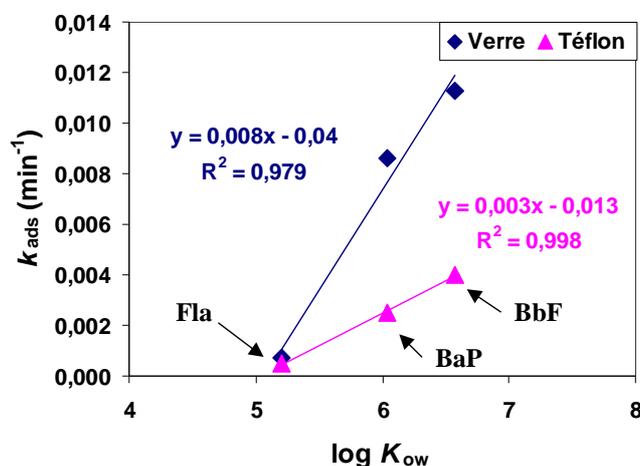


Figure 2.9 : Corrélation entre les constantes de vitesse d'adsorption observées en solution aqueuse pH 3 (k_{ads}) et le logarithme du coefficient de partage octanol-eau ($\log K_{ow}$) des HAP.

En conclusion, l'utilisation de matériel en Téflon est conseillée car elle limite significativement l'adsorption des HAP à hauts poids moléculaires. En effet, après 3 h de contact, il y a deux fois moins d'adsorption du benzo[b]fluoranthène et du benzo[a]pyrène dans le récipient en Téflon que dans celui en verre. Par la suite nous avons donc réalisé toutes nos expériences dans des récipients en Téflon.

2.4.1.2. Effet d'un co-solvant

Afin d'éviter les problèmes d'adsorption souvent rencontrés lors de l'échantillonnage et de la conservation de solutions aqueuses de HAP, il est nécessaire de trouver un moyen d'accroître leur solubilité dans l'eau. Ceci est normalement obtenu en ajoutant un solvant organique à la solution aqueuse (Ogan et al., 1978 ; Berrueta et al., 1991 ; Symons et Crick, 1983 ; Crosby et al., 1981 ; López García et al., 1992). Une attention croissante est également portée à l'utilisation de surfactants pour solubiliser les HAP (Berrueta et al., 1991 ; Pramauro et Pelizzetti, 1988 ; Dorsey, 1987 ; López García et al., 1992 ; Jafvert, 1991 ; Edwards et al., 1991 ; García Pinto et al., 1994). Par conséquent, nous avons étudié ces deux voies pour améliorer la solubilité des HAP en solution aqueuse et minimiser les phénomènes d'adsorption sur les parois des récipients.

2.4.1.2.1. Effet de l'ajout d'un solvant organique

Nous avons testé trois solvants organiques miscibles à l'eau et susceptibles d'améliorer la solubilité des HAP : le méthanol, l'éthanol et l'acétonitrile. Le méthanol a été choisi car il a souvent été utilisé dans la littérature comme co-solvant pour minimiser l'adsorption des HAP sur les parois des récipients. L'éthanol a également été testé, afin de voir si son caractère légèrement moins polaire (de par sa chaîne alkyle plus longue) pouvait favoriser la solubilisation des HAP. Enfin, l'acétonitrile a été retenu, car il présente une sélectivité différente des alcools, puisque de par sa structure, il peut créer des interactions de type électrons π délocalisés avec les HAP.

Les résultats obtenus en l'absence et en présence de ces co-solvants sont présentés dans la **Figure 2.10**. Il importe de préciser que, pour chaque ajout de co-solvant, l'effet de celui-ci sur la fluorescence des HAP a été étudié en réalisant une gamme d'étalonnage dans le mélange eau/co-solvant. Ainsi, la fluorescence n'est pas modifiée en présence d'éthanol ni de méthanol (même à 40% pour ce dernier). Par contre, l'ajout de 20% d'acétonitrile conduit à une augmentation de la fluorescence des trois HAP. La quantification par étalonnage externe, avec des solutions étalons préparées dans le mélange eau/co-solvant, nous a permis de nous affranchir de cet effet.

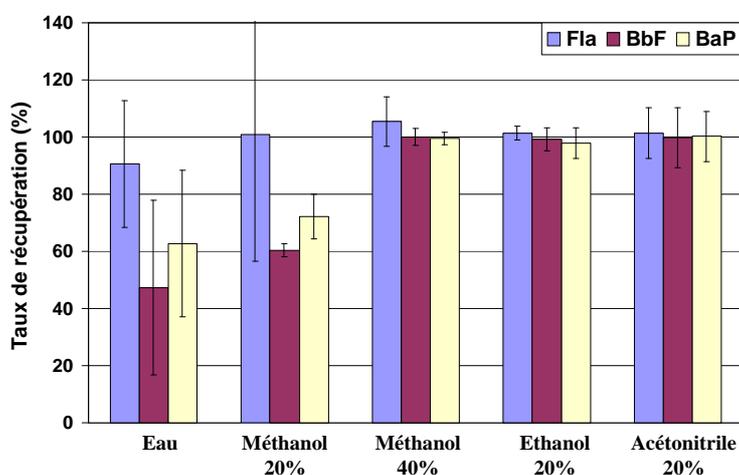


Figure 2.10 : Effet de l'ajout d'un solvant organique sur la stabilité des trois HAP ($[HAP]_0 = 80 \mu\text{g.L}^{-1}$) en solutions aqueuses après 3 h de temps de contact dans un récipient en Téflon ($n=3$, IC à 95%).

On peut constater que le méthanol rajouté à 20% n'améliore que très légèrement les résultats, et ce d'une manière non significative compte tenu de la mauvaise répétabilité des expériences. Ces résultats sont quelque peu décevants, puisque d'autres études relatent l'effet positif de l'ajout de 20% de méthanol à la solution. Ainsi, Symons et Crick (1983) ont montré que l'ajout de 20% (v/v) de méthanol permettait de limiter l'adsorption des HAP (fluoranthène et

benzo[a]pyrène) sur les parois des récipients lors des étapes d'échantillonnage, de stockage et d'extraction. Brouwer et al. (1994) ont quant à eux mis en évidence une nette augmentation du rendement de récupération des HAP après une étape de pré-concentration par extraction sur phase solide de 10 mL d'eau de surface filtrée et dopée avec $25 \mu\text{g.L}^{-1}$ de chaque HAP en présence de méthanol. Pour le fluoranthène, ils observent 100% de récupération en présence de 25% de méthanol, contre seulement 21% sans méthanol. Pour le benzo[b]fluoranthène et le benzo[a]pyrène, le rendement de récupération passe d'environ 15% sans méthanol à 50% environ avec 25% de méthanol. L'ajout de 25% de méthanol à la solution aqueuse n'est donc pas suffisant pour empêcher l'adsorption des HAP à hauts poids moléculaires, du fait de leur fort caractère hydrophobe et de leur très faible solubilité dans l'eau. De même, Ogan et al. (1978) ont observé que l'ajout de 20% de méthanol, bien qu'il améliore considérablement le rendement de récupération des HAP, ne permet pas d'atteindre des rendements de récupération quantitatifs (i.e. 100%). Il est possible que les différences de résultats observées soient imputables aux conditions expérimentales variables d'une étude à l'autre, en particulier en ce qui concerne les concentrations en HAP. En revanche, nos essais montrent que l'ajout de 40% de méthanol permet de solubiliser de manière quantitative les trois HAP, et d'atteindre une répétabilité satisfaisante (RSDs<5%). On peut donc émettre l'hypothèse que la présence de méthanol en quantité suffisante dans la solution permettrait de déstabiliser les colloïdes éventuellement présents, et d'assurer ainsi une meilleure homogénéisation de la solution.

L'éthanol, de par sa plus longue chaîne alkyle, est plus efficace que le méthanol. Ainsi, 20% d'éthanol rajoutés à la solution suffisent pour atteindre une solubilisation quantitative des trois HAP. A nouveau ce co-solvant permet d'obtenir une répétabilité acceptable (RSDs<5%), et la même hypothèse que précédemment peut être avancée comme explication.

L'acétonitrile constitue également un co-solvant intéressant, avec une efficacité sensiblement similaire à celle de l'éthanol en termes de rendements de solubilisation, mais avec toutefois une répétabilité légèrement moins bonne.

2.4.1.2.2. Effet de l'ajout d'un surfactant

2.4.1.2.2.1. Propriétés des surfactants

Les surfactants sont des molécules amphiphiles qui possèdent une « tête » polaire (hydrophile) et une « queue » apolaire (hydrophobe). Selon la nature du groupement polaire, on distingue les surfactants anioniques, cationiques et non ioniques. En raison de leur

caractère amphiphile, les molécules de surfactants peuvent se dissoudre dans l'eau sous forme de monomères, s'adsorber à une interface, ou être incorporées avec d'autres molécules de surfactants pour former une micelle. La concentration (ou la gamme étroite de concentrations) à partir de laquelle on observe la formation de micelles est appelée la concentration micellaire critique (CMC). La CMC, qui dépend de facteurs tels que la nature du surfactant, la température, la force ionique et la présence de traces de solvant organique ou même de composés organiques, est la concentration à laquelle certaines propriétés de la solution (telle que la tension de surface) présentent une variation brusque de leur valeur. Le nombre de molécules de surfactants qui constitue une micelle est appelé le nombre d'agrégation. Les micelles peuvent prendre une forme sphérique, sphéroïdale ou en bâtonnets. Quand la partie hydrophobe du surfactant est une chaîne d'hydrocarbures, les micelles vont être constituées d'une partie centrale hydrocarbonée avec des groupements polaires à la surface, qui servent à maintenir la solubilité dans l'eau. Les chaînes hydrocarbonées de telles micelles sont généralement considérées comme désordonnées, si bien que la partie centrale hydrophobe représente en réalité un faible volume d'hydrocarbure liquide dans lequel des composés hydrophobes pourront être dissous. Après incorporation dans les micelles, les cinétiques de réaction ainsi que les équilibres chimiques et les propriétés des solutés peuvent être radicalement modifiés. Même à des concentrations inférieures à la CMC, les surfactants peuvent s'associer avec un nombre d'agrégation faible pour former des dimères, trimères, etc. Par conséquent, en dessous de la CMC, une légère augmentation de la solubilité des HAP peut être observée majoritairement due au partage des HAP, en particulier ceux les plus hydrophobes, avec ces agrégats (Yeom *et al.*, 1995 ; López García *et al.*, 1992 ; Brouwer *et al.*, 1994). Cependant, il a été démontré qu'une nette augmentation de la solubilité des HAP n'est observée qu'à des concentrations en surfactant supérieures à la CMC (Edwards *et al.*, 1991).

L'efficacité d'un surfactant donné pour solubiliser un HAP particulier peut être estimée en déterminant le rapport de solubilisation molaire (MSR *molar solubilization ratio*) et le coefficient de partage micelle/eau (K_m). La valeur du MSR correspond au nombre de moles de HAP solubilisées sur le nombre de moles de surfactants présents sous forme de micelles (Tiehm, 1994 ; Prak et Pritchard, 2002). Dans une solution, on a la relation (Edwards *et al.*, 1991) :

$$MSR = (S_{HAP,micelle} - S_{HAP,CMC}) / (C_{surf} - CMC)$$

avec $S_{HAP,CMC}$: solubilité apparente du HAP dans la solution à la CMC (mol.L⁻¹)

$S_{HAP,micelle}$: solubilité apparente du HAP dans la solution à une concentration du surfactant supérieure à la CMC (mol.L⁻¹)
 C_{surf} : concentration du surfactant à laquelle $S_{HAP,micelle}$ est évaluée (mol.L⁻¹).

Le coefficient de partage micelle/eau K_m représente la distribution du soluté entre les micelles et la phase aqueuse. Il est égal au rapport de la fraction molaire de HAP solubilisés dans la pseudo-phase micellaire (X_m) sur la fraction molaire de HAP solubilisés dans la pseudo-phase aqueuse (X_a) (*Edwards et al., 1994*) :

$$K_m = \frac{X_m}{X_a}$$

La fraction molaire du HAP dans la pseudo-phase micellaire peut être calculée de la manière suivante (*Edwards et al., 1991*) :

$$X_m = (S_{HAP,micelle} - S_{HAP,CMC}) / (C_{surf} - CMC + S_{HAP,micelle} - S_{HAP,CMC}) = MSR / (1 + MSR)$$

La fraction molaire du HAP dans la pseudo-phase aqueuse peut être estimée ainsi (*Edwards et al., 1991*) :

$$X_a = S_{HAP,CMC} \cdot V_{eau}$$

avec V_{eau} : volume molaire de l'eau (i.e. 0,01805 L.mol⁻¹ à 25°C).

Le coefficient de partage peut donc être déterminé à partir de la valeur du MSR expérimentale selon l'équation ci-dessous (*Edwards et al., 1991*) :

$$K_m = \frac{1}{V_{eau} \cdot S_{HAP,CMC}} \left(\frac{MSR}{1 + MSR} \right)$$

Pour un surfactant non ionique donné, les valeurs de $\log K_m$ semblent être corrélées avec les coefficients de partage octanol-eau des HAP (i.e. relation linéaire avec $\log K_{ow}$) (*Edwards et al., 1991*).

Un autre paramètre important qui décrit les propriétés physiques des surfactants est la balance hydrophile-lipophile (HLB *hydrophile-lipophile balance*) qui est déterminée par le rapport entre la partie hydrophile et la partie hydrophobe de la molécule de surfactant. La valeur du HLB d'un surfactant augmente donc avec son caractère hydrophile (*Tiehm, 1994*).

Le **Tableau XII.1** en **annexe XII** présente la structure et les propriétés des surfactants les plus couramment étudiés, le dodécyl sulfate de sodium (SDS *sodium dodecyl sulfate*), un surfactant anionique, et les surfactants non ioniques de la famille des alkyléthoxylates (Brij-30 et Brij-35), des phénoléthoxylates (Triton X-100) ou sorbitanéthoxylates (Tween 80 et Tween 20). Ces surfactants sont présentés par ordre croissant des valeurs de HLB. Le **Tableau XII.2** en **annexe XII** présente les valeurs de MSR et de $\log K_m$ pour quelques HAP en fonction du

surfactant utilisé. Pour un HAP et un surfactant donné, les valeurs peuvent varier en fonction des études probablement en raison de conditions de solubilisation différentes (concentration initiale en HAP, HAP sous forme de cristaux ou solubilisés dans un solvant organique). Dans l'ensemble, pour un HAP donné, les valeurs de MSR et de $\text{Log } K_m$ sont similaires en présence de surfactants non ioniques. Il semblerait donc que pour des surfactants non ioniques dont les valeurs de HLB sont comprises entre 9,7 et 16,9, la capacité de solubilisation soit la même pour un HAP donné. Ceci est en accord avec l'étude de Boonchan et al. (1998) dans laquelle aucune corrélation n'a pu être observée entre la valeur du HLB des surfactants et la solubilité apparente des HAP. Par contre le SDS, qui a un HLB élevé, donc qui est plus hydrophile, est moins efficace pour solubiliser les HAP que les surfactants non ioniques. Par ailleurs, la valeur du coefficient de partage micelle/eau augmente avec le caractère hydrophobe des HAP. Par contre, la valeur de MSR diminue quand la taille moléculaire du HAP augmente (*Edwards et al., 1991 ; Klevens, 1950*). Par conséquent, parmi les HAP listés, le benzo[a]pyrène a la valeur de $\text{Log } K_m$ la plus élevée (donc est le mieux solubilisé parmi les HAP dans le **Tableau XII.2**), et la valeur de MSR la plus faible car, ayant un poids moléculaire plus élevé, il y a moins de molécules de benzo[a]pyrène qui peuvent être solubilisées dans les micelles. Pour notre étude, nous avons choisi d'étudier l'effet du Brij-35 et du SDS car, au vu de leur structure, ces deux surfactants sont moins susceptibles d'entrer par la suite en compétition avec les HAP vis-à-vis des radicaux hydroxyles.

2.4.1.2.2.2. Résultats

La **Figure 2.11** montre l'effet de l'ajout d'un surfactant non ionique (Brij-35) ou anionique (SDS) sur la stabilité des trois HAP étudiés en solution aqueuse. Les concentrations en surfactants sont inférieures ou proches (cas du SDS) de la CMC. En effet, à des concentrations supérieures à la CMC, les HAP peuvent être solubilisés à l'intérieur des micelles, ce qui peut empêcher ultérieurement leur oxydation par le réactif de Fenton.

Les résultats montrent que la présence de Brij-35 permet d'améliorer considérablement la solubilité des HAP même à une concentration 10 fois plus faible que la CMC. En effet, pour une concentration en Brij-35 de $5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, aucune adsorption du fluoranthène sur les parois du récipient n'est observée et moins de 10% du benzo[b]fluoranthène et du benzo[a]pyrène sont adsorbés après 3 h de temps de contact. Nos résultats sont en accord avec ceux obtenus par Brouwer et al. (1994) mais en désaccord avec ceux obtenus par López García et al. (1992). En effet, Brouwer et al. (1994) ont montré que l'ajout de Brij-35 à différentes concentrations (inférieures et supérieures à la CMC) permettait d'améliorer le

rendement de récupération lors de la pré-concentration par extraction sur phase solide de 10 mL d'eau de surface filtrée et dopée avec $25 \mu\text{g.L}^{-1}$ de chaque HAP. Notamment, le rendement de récupération du benzo[b]fluoranthène et du benzo[a]pyrène est doublé à des concentrations de Brij-35 inférieures à la CMC ($5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$). Ils ont attribué cette augmentation de rendement de récupération à la solubilisation des HAP par le surfactant qui empêche leur adsorption sur les surfaces. Par contre, López García et al. (1992) n'observent aucune amélioration de la solubilité du benzo[b]fluoranthène ($C_0=50 \mu\text{g.L}^{-1}$) en présence de Brij-35 à $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Leur étude montre qu'une concentration en Brij-35 10 fois plus élevée que la CMC (i.e. $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) est nécessaire pour éliminer tout phénomène d'adsorption et atteindre la même efficacité de solubilisation qu'une solution aqueuse contenant 40% d'acétonitrile.

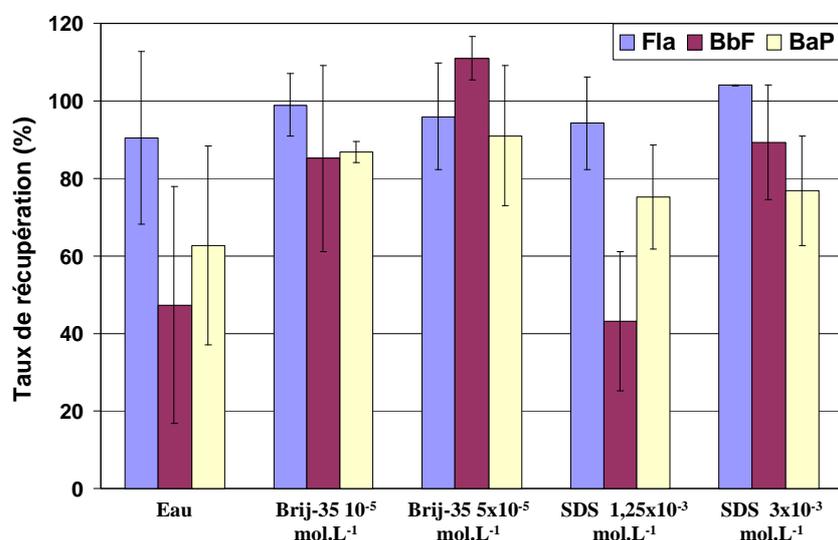


Figure 2.11 : Effet de l'ajout d'un surfactant non ionique (Brij-35) ou anionique (SDS) sur la stabilité des trois HAP ($[\text{HAP}]_0 = 80 \mu\text{g.L}^{-1}$) en solutions aqueuses après 3 h de temps de contact dans un récipient en Téflon ($n=3$, IC à 95%).

Le SDS à des concentrations inférieures à sa CMC permet également de minimiser l'adsorption des trois HAP étudiés (Figure 2.11). Cependant, le SDS n'est pas aussi efficace que le Brij-35 puisqu'à une concentration proche de sa CMC, il reste 10% d'adsorption du benzo[b]fluoranthène et plus de 20% du benzo[a]pyrène. Ceci confirme les résultats des études citées dans la partie ci-dessus. Par ailleurs, il est important de noter que le SDS doit être éliminé avant l'analyse par HPLC et ce même à des concentrations inférieures à la CMC, ce qui n'est pas nécessaire avec le Brij-35.

2.4.1.3. Conclusions

L'ajout d'un co-solvant à la solution aqueuse permet, d'une part de réduire les phénomènes d'adsorption en augmentant la solubilité des HAP, et d'autre part d'éliminer les colloïdes présents. A cette fin, l'éthanol (20%), l'acétonitrile (20%) et le Brij-35 sont les plus satisfaisants parmi les co-solvants testés.

2.4.2. Application du réactif de Fenton

Nous avons vu dans l'étude des mécanismes que de nombreux paramètres pouvaient influencer sur la vitesse et le rendement de dégradation, dont le pH, la température, et les concentrations initiales en substrats organiques, en ions ferreux et en peroxyde d'hydrogène. Cependant, en raison de la complexité des réactions mises en jeu lors de l'application du réactif de Fenton, nous n'avons étudié que l'influence des concentrations initiales en réactifs. Les effets de conditions expérimentales tels que le mode d'ajout du peroxyde d'hydrogène ou l'oxydation d'un HAP seul ou dans le mélange des trois HAP, ont été abordés. D'autre part, les études préliminaires ayant mis en évidence une nette adsorption des HAP sur les surfaces en solution aqueuse, nous avons également étudié l'effet de l'ajout d'un co-solvant sur l'efficacité du procédé Fenton. Enfin, les produits d'oxydation formés pouvant se révéler plus toxiques que les HAP eux-mêmes, nous avons suivi leur cinétique d'apparition et tenté de les identifier.

2.4.2.1. Effet des concentrations initiales en réactif de Fenton

Nous avons, dans un premier temps, étudié l'effet des concentrations initiales en réactif de Fenton sur le devenir d'un mélange des trois HAP à $80 \mu\text{g.L}^{-1}$ dans une solution aqueuse à pH 3, après 3 h de réaction. La solution d'ions ferreux à pH 3 est ajoutée avant celle de peroxyde d'hydrogène. En effet, en présence de l'ion ferreux seul, aucune oxydation des substrats ne peut avoir lieu alors qu'en présence de peroxyde d'hydrogène seul, une faible mais non négligeable dégradation est possible. Les deux réactifs sont directement ajoutés au milieu réactionnel en un seul ajout chacun.

Les conditions des différentes expériences menées sont résumées dans le **Tableau 2.4** ci-dessous. Dans tous les cas, les réactifs sont ajoutés en excès par rapport aux substrats. En effet, nous avons fait varier le rapport $[\text{Fe}^{2+}]_0/[\Sigma\text{HAP}]_0$ entre 10 et 300, et nous avons choisi un rapport $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Fe}^{2+}]_0$ égal à 2 ou 10 (i.e. faible excès ou excès plus important en peroxyde d'hydrogène).

Tableau 2.4 : Concentrations initiales en ions ferreux et en peroxyde d'hydrogène, et valeurs des rapports $[\text{Fe}^{2+}]_0/[\Sigma\text{HAP}]_0$ et $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Fe}^{2+}]_0$ dans les différentes expériences réalisées en solution aqueuse à pH 3 ($[\text{HAP}]_0 = 80 \mu\text{g.L}^{-1}$)^a.

Expériences	$[\text{Fe}^{2+}]_0$ (mol.L^{-1})	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ (mol.L^{-1})	$[\text{Fe}^{2+}]_0/[\Sigma\text{HAP}]_0$	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Fe}^{2+}]_0$
1	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-4}$	10	10
2	$8,2 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-4}$	80	2
3	$1,6 \times 10^{-4}$	$3,2 \times 10^{-4}$	155	2
4	$1,6 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-3}$	155	10
5	$3,1 \times 10^{-4}$	$3,1 \times 10^{-3}$	300	10

^a : la concentration initiale de $80 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour chaque HAP correspond à une concentration molaire de $3,95 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ pour le fluoranthène, et de $3,175 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ pour le benzo[b]fluoranthène et le benzo[a]pyrène, d'où une concentration totale initiale en HAP de $1,03 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

2.4.2.1.1. Estimation des rendements de dégradation

On peut distinguer deux groupes parmi les expériences menées : celles pour lesquelles le peroxyde d'hydrogène est présent initialement en large excès ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Fe}^{2+}]_0 = 10$), et celles pour lesquelles les concentrations initiales en peroxyde d'hydrogène et en fer ferreux sont comparables ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Fe}^{2+}]_0 = 2$).

2.4.2.1.1.1. Expériences pour lesquelles $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Fe}^{2+}]_0 = 10$

Dans l'expérience n°1, nous avons ajouté le réactif de Fenton de manière à obtenir un rapport $[\text{Fe}^{2+}]_0/[\Sigma\text{HAP}]_0$ de 10 (**Tableau 2.4**). Les résultats obtenus (**Figure 2.12**) ne montrent qu'une légère disparition du fluoranthène (environ 14%) après 3 h de réaction, qui reste non significative en raison de la très mauvaise répétabilité. Par contre, une nette disparition du benzo[b]fluoranthène (environ 80%) et du benzo[a]pyrène (seulement 1% détecté en solution en fin de réaction) est observée.

Cependant, l'étude sur la stabilité des HAP en solution aqueuse à pH 3 ayant mis en évidence l'adsorption des HAP sur les surfaces, il est nécessaire de s'assurer que la disparition des HAP observée correspond bien à leur dégradation. Par conséquent, nous avons déterminé la quantité de HAP restant en solution après 3 h de réaction par analyse directe en HPLC-FD d'un échantillon du milieu réactionnel, ainsi que la quantité de HAP adsorbés après rinçage des parois du récipient et du barreau magnétique avec de l'acétonitrile et analyse par HPLC-FD. Ainsi, le rendement de dégradation est déterminé en calculant la différence entre la quantité en HAP initiale et ce qui reste en solution ou ce qui est adsorbé.

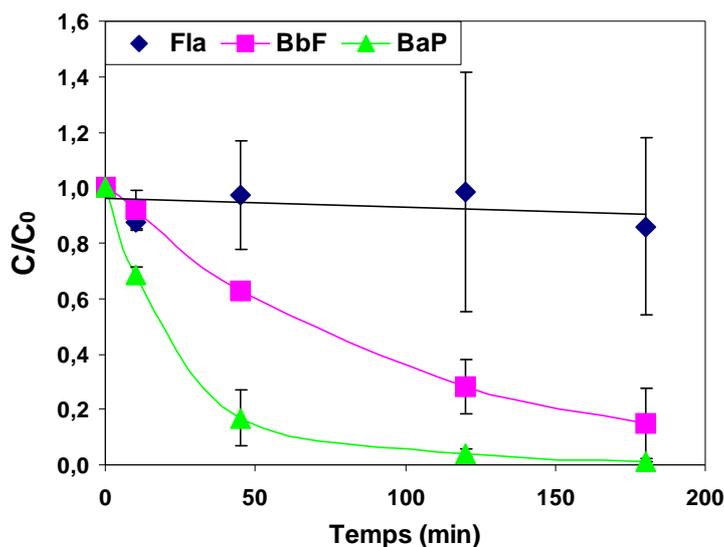


Figure 2.12 : Suivi de la disparition des trois HAP dans le temps en solution aqueuse à pH 3 après application du réactif de Fenton à des rapports $[\text{Fe}^{2+}]_0/[\Sigma\text{HAP}]_0 = 10$ et $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Fe}_{2+}]_0 = 10$ – expérience n°1 ($n = 3^a$, IC à 95%).

^a : les expériences aux temps 120 et 180 min, en raison de leur durée, n'ont été réalisées qu'en duplicats ($n=2$).

Conditions : $[\text{HAP}]_0 = 80 \mu\text{g.L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; réaction à l'obscurité.

La **Figure 2.13** montre que, pour l'expérience n°1, la totale disparition du benzo[a]pyrène après 3 h de réaction n'est pas seulement due à sa dégradation. En effet, seulement 60% du benzo[a]pyrène sont dégradés, le reste étant adsorbé sur les surfaces. Par comparaison avec l'expérience sans réactif de Fenton pour laquelle 60% du benzo[a]pyrène restent solubilisés dans la solution après 3 h de contact, on peut émettre l'hypothèse que le réactif de Fenton dans ces conditions ne permet de dégrader que le benzo[a]pyrène solubilisé, c'est-à-dire que l'adsorption du benzo[a]pyrène le rend inaccessible à l'oxydation par les radicaux générés en solution. Toutefois, il est étonnant de ne pas observer d'effet de désorption, la baisse de la concentration en benzo[a]pyrène dans la solution étant susceptible de déplacer l'équilibre adsorption-désorption dans le sens de la désorption. Peut-être est-ce lié à une cinétique de désorption trop lente.

Pour le fluoranthène et le benzo[b]fluoranthène, leur disparition dans l'expérience n°1 est uniquement due à leur adsorption sur les surfaces. Les conditions ne permettent donc pas de dégrader ces deux HAP, bien que le réactif de Fenton soit ajouté en excès par rapport aux substrats. Ceci est d'autant plus étonnant que la majorité du fluoranthène est solubilisée. Pour le benzo[b]fluoranthène, son adsorption sur les surfaces est environ deux fois plus élevée

après application du réactif de Fenton que sans ajout de ce dernier (**Figure 2.13**), ce qui peut inhiber son oxydation par les radicaux OH^\bullet .

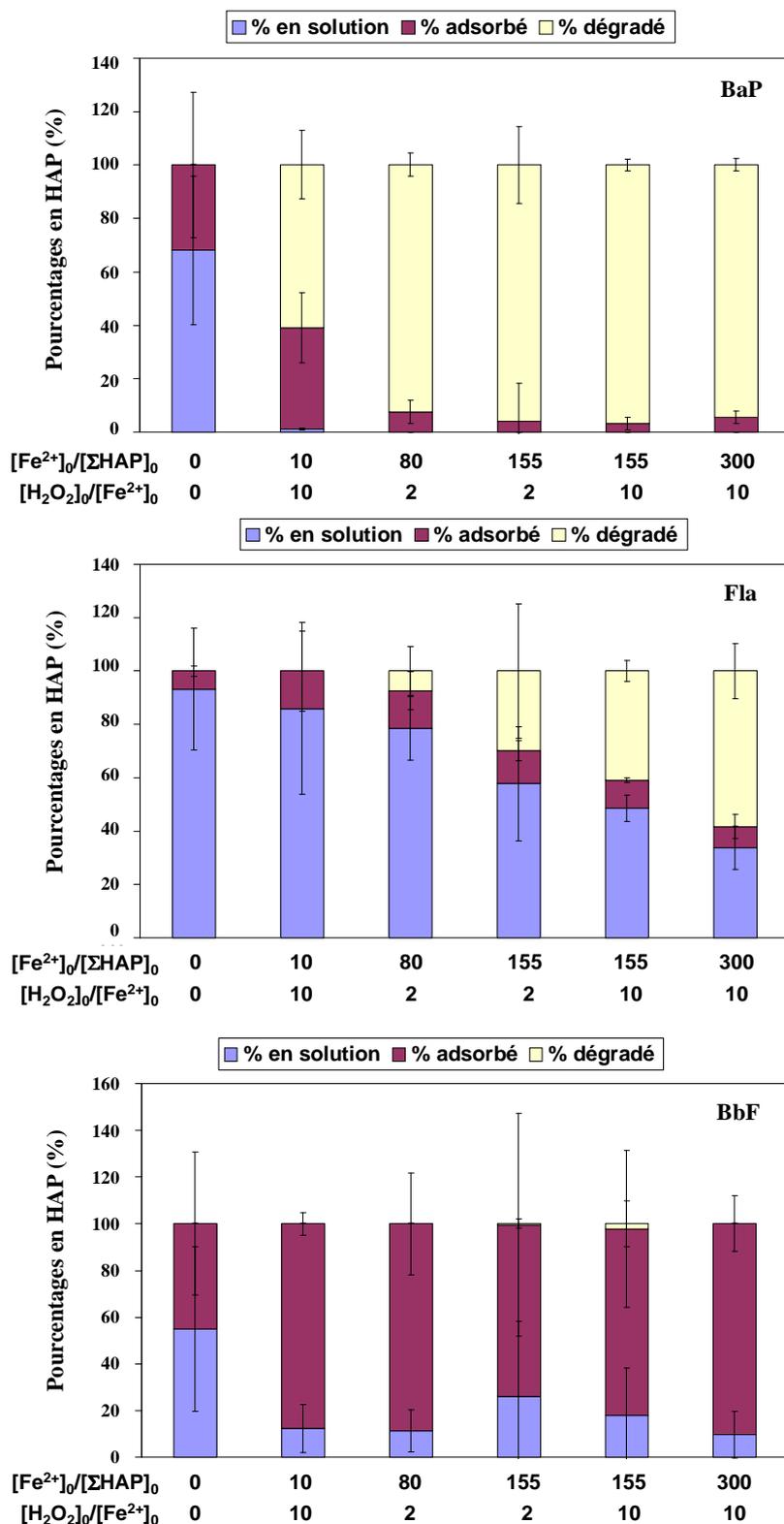


Figure 2.13 : Effet des concentrations initiales en réactif de Fenton sur le devenir des trois HAP en solution aqueuse à pH 3 après 3 h de réaction : pourcentages de HAP en solution, adsorbés ou dégradés ($n = 3$, IC à 95%). Conditions : $[\text{HAP}]_0 = 80 \mu\text{g.L}^{-1}$; 3 h de réaction à l'obscurité.

On peut avancer comme explication, soit une moins bonne solubilité du composé lors de l'ajout de sulfate de fer du fait d'une augmentation de la force ionique, soit une diminution de la quantité de colloïdes présents en solution lors de l'ajout d'ions sulfates.

On constate que, pour les trois HAP, la répétabilité pour l'expérience n°1 est améliorée par comparaison aux résultats obtenus en l'absence de réactif de Fenton dans la solution. Il est possible que cela soit lié à une déstabilisation des colloïdes en HAP formés de par l'ajout d'ions sulfates (le fer ferreux étant rajouté sous la forme de sulfate de fer), ce phénomène ayant déjà été observé (*Li et Lee, 2001*).

Dans l'expérience n°4, un large excès de fer ferreux par rapport à la concentration initiale en HAP a été ajouté en début de réaction, pour obtenir un rapport $[Fe^{2+}]_0/[\Sigma HAP]_0$ de 155. En effet, nous avons montré dans la **partie 2.2** que, si aucun intermédiaire ne permettait la régénération du fer ferreux, le rendement de dégradation était limité par la concentration initiale en fer(II), sa régénération par la réduction du fer(III) par le peroxyde d'hydrogène étant très lente. Dans ce cas, on observe une dégradation quasi-totale du benzo[a]pyrène, ce qui semble montrer que dans l'expérience précédente, la dégradation était limitée par la concentration en fer ferreux dans le milieu. En effet, le fer, bien qu'il soit en excès par rapport à la quantité de HAP initiaux, peut être consommé par des réactions de compétition, en particulier la réaction avec les radicaux hydroxyles formés. Normalement, en présence d'un excès en peroxyde d'hydrogène par rapport au fer(II) (i.e. $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0 > 0,5$), la principale réaction de compétition est la consommation des radicaux hydroxyles par H_2O_2 (réaction A5) dont la constante de vitesse est de 2 à $3,8 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ entre pH 7 et 11. Cependant, l'ion ferreux étant ajouté en large excès par rapport aux substrats ($[Fe^{2+}]_0/[\Sigma HAP]_0 = 155$), il est possible que les radicaux hydroxyles soient consommés par le fer ferreux selon la réaction A8 dont la constante de vitesse est de $4,3 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ à pH 3 (voir **partie 2.2**).

Une nette dégradation du fluoranthène est obtenue dans ces conditions (i.e. plus de 40%). On remarque également que la répétabilité des expériences est nettement améliorée. Ceci est sûrement dû à la déstabilisation des colloïdes de HAP en raison du large excès de sulfate de fer(II) ajouté dans la solution. En revanche, pour le benzo[b]fluoranthène, on n'observe pas de dégradation significative, et ce composé reste toujours adsorbé en majeure partie sur les parois du récipient.

Dans l'expérience n°5, les concentrations initiales en réactifs ont été quasiment doublées par rapport à l'expérience n°4, puisque le rapport $[Fe^{2+}]_0/[\Sigma HAP]_0$ est cette fois égal à 300. Dans ces conditions, le benzo[a]pyrène est presque totalement dégradé et on obtient plus de 50%

d'oxydation du fluoranthène. Cette expérience laisse apparaître que ce qui limite la dégradation du fluoranthène est la concentration initiale en ions ferreux. Par contre, le benzo[b]fluoranthène reste toujours réfractaire à toute dégradation. On notera la nette amélioration de la répétabilité dans la détermination du pourcentage des trois HAP en solution, adsorbés et dégradés, probablement due à la forte concentration en ions sulfates ajoutés comme contre-ions avec les ions ferreux.

2.4.2.1.1.2. Expériences pour lesquelles $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0 = 2$

Un fort excès de peroxyde d'hydrogène par rapport au fer étant susceptible de conduire à une consommation importante des radicaux hydroxyles, nous avons réalisé deux types d'expériences pour lesquelles les concentrations initiales en peroxyde d'hydrogène et fer sont comparables. Tout d'abord, dans l'expérience n°2, nous avons appliqué un excès de fer ferreux tel que $[Fe^{2+}]_0/[\Sigma HAP]_0 = 80$ (**Tableau 2.4**), afin de générer un grand nombre de radicaux hydroxyles en solution et ainsi peut-être dégrader en partie le benzo[b]fluoranthène, réfractaire à la dégradation dans les conditions précédentes.

Dans ces conditions, plus de 90% du benzo[a]pyrène sont dégradés, le reste étant adsorbé sur les parois du récipient (**Figure 2.13**). Par conséquent, on peut supposer qu'en présence d'un large excès de réactif de Fenton, et notamment en augmentant la concentration initiale en ions ferreux, le benzo[a]pyrène est très rapidement dégradé et que sa vitesse d'oxydation devient supérieure à sa vitesse d'adsorption. Seule une faible dégradation du fluoranthène est observée (environ 7%) mais cette valeur n'est pas significative en raison de la mauvaise répétabilité. Aucune dégradation du benzo[b]fluoranthène n'est observée. Il est possible que les radicaux hydroxyles générés en début de réaction soient rapidement consommés par le benzo[a]pyrène, ce qui limite la dégradation des deux autres HAP dans ce laps de temps. Par ailleurs, il peut aussi y avoir compétition avec les produits d'oxydation du benzo[a]pyrène formés. Il est donc possible que, dans cette expérience, la quantité de radicaux OH^\bullet formés soit insuffisante pour permettre la dégradation des deux HAP réfractaires.

Dans l'expérience n°3, nous avons gardé le même rapport $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0$ par rapport à l'expérience n°2 (i.e. égal à deux), mais nous avons multiplié le rapport $[Fe^{2+}]_0/[\Sigma HAP]_0$ par deux environ, soit $[Fe^{2+}]_0/[\Sigma HAP]_0 = 155$, afin de générer davantage de radicaux hydroxyles que dans l'expérience précédente. Pour le benzo[a]pyrène, qui était déjà presque totalement oxydé dans les conditions précédentes, on n'observe aucun changement dans le rendement d'oxydation après 3 h de réaction. Par contre, une nette amélioration de la dégradation du fluoranthène est observée, le rendement d'oxydation étant quatre fois supérieur par rapport à

l'expérience avec deux fois moins de fer(II). On notera cependant de nouveau une très mauvaise répétabilité du rendement de dégradation pour le fluoranthène. Comme précédemment, aucune dégradation du benzo[b]fluoranthène n'est observée.

L'augmentation de la concentration initiale en fer, en gardant le même rapport $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Fe}^{2+}]_0$, permet donc d'améliorer significativement la dégradation du fluoranthène. Il semblerait qu'un plus grand nombre de radicaux hydroxyles soit généré en solution, dont une partie ne sera pas consommée par le benzo[a]pyrène et les produits d'oxydation formés, ce qui permet d'améliorer la dégradation du fluoranthène. En revanche, aucune dégradation du benzo[b]fluoranthène n'est observée.

2.4.2.1.1.3. Discussion

Plusieurs observations importantes sont à mentionner au vu de tous ces résultats. Tout d'abord, il est intéressant de constater que la dégradation des trois HAP par les radicaux OH^\bullet est sélective dans nos conditions. En effet, le benzo[a]pyrène est très rapidement et facilement dégradé par les radicaux hydroxyles (plus de 90% avec des rapports $[\text{Fe}^{2+}]_0/[\Sigma\text{HAP}]_0 \geq 80$ et $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Fe}^{2+}]_0 \geq 2$). Néanmoins, il n'est pas totalement dégradé puisqu'environ 5% du benzo[a]pyrène restent adsorbés sur les parois du récipient dans toutes les expériences. Il apparaît que le fluoranthène réagit plus lentement que le benzo[a]pyrène avec les radicaux hydroxyles. En effet, dans le mélange, il faut un très large excès en réactif de Fenton ($[\text{Fe}^{2+}]_0/[\Sigma\text{HAP}]_0 = 300$ et $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Fe}^{2+}]_0 = 10$) pour dégrader 50% du fluoranthène. Enfin, dans nos conditions, aucune dégradation du benzo[b]fluoranthène n'a pu être observée. Cette différence de réactivité a déjà été constatée par Lee et al. (2002) qui ont observé que, dans un mélange de cinq HAP à hauts poids moléculaires ($[\text{HAP}]_0=150 \text{ mg.L}^{-1}$), et en présence de 60% d'éthanol, seulement 14,6% du benzo[b]fluoranthène étaient dégradés après 24 h de réaction contre 99% pour le benzo[a]pyrène. Kelley et al. (1991) ont quant à eux observé 98% de dégradation du benzo[a]pyrène (dont 18% de minéralisation) dans l'eau pure après 3 h de réaction à pH 4 et à 24°C, en accord avec nos résultats. Cependant, il est important de préciser que dans l'étude de Kelley et al. (1991), les concentrations en réactifs de Fenton sont très élevées (i.e. $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Fe}^{2+}]_0=0,01 \text{ mol.L}^{-1}$), ce qui peut certainement expliquer qu'ils parviennent à minéraliser partiellement le benzo[a]pyrène.

Cette différence de réactivité est liée à la structure même du fluoranthène et du benzo[b]fluoranthène. En effet, ces deux HAP contiennent un cycle à cinq carbones et font partie de la famille des HAP « non alternants », alors que le benzo[a]pyrène, qui ne contient que des cycles benzéniques, est un HAP « alternant ». Or les HAP « alternants » présentent

des propriétés et une réactivité différente des HAP « non alternants » (*Harvey, 1996*). Il semblerait donc que les HAP « non alternants » soient plus réfractaires à l'oxydation par les radicaux hydroxyles comme indiqué dans le **chapitre 1**. Les mécanismes mis en jeu peuvent différer entre les HAP « alternants » et « non alternants », les radicaux hydroxyles réagissant avec les premiers uniquement par un mécanisme d'addition (forte stabilisation par résonance du radical cyclohexadiényle), et avec les seconds soit par le même mécanisme (mais la stabilisation du radical est moins grande de par la présence du cycle à cinq carbones), soit par un mécanisme d'abstraction d'un atome d'hydrogène sur un carbone saturé du cycle à cinq (*Brubaker et Hites, 1998*). Toutefois, dans le cas du fluoranthène et du benzo[b]fluoranthène, l'absence de carbone saturé ne permet pas à ce second mécanisme de se produire.

En fait, ceci est cohérent avec le caractère électrophile des radicaux OH^\bullet . Il est possible qu'en raison de la présence du cycle à cinq carbones sur les HAP « non alternants », la densité électronique que confère la délocalisation des électrons π soit moins importante, ce qui défavorise l'attaque électrophile du radical hydroxyle par rapport à une structure régulière comme dans le cas du benzo[a]pyrène. De plus, lors de l'attaque du radical par addition, la stabilisation du radical cyclohexadiényle par résonance est très grande pour les HAP « alternants » tels que le benzo[a]pyrène. Par contre elle est plus faible pour les HAP « non alternants », ce qui peut également expliquer leur moins grande réactivité.

Par ailleurs, il est fort probable que la compétition avec le benzo[a]pyrène et ses produits d'oxydation pour les OH^\bullet inhibe la dégradation du fluoranthène si les radicaux hydroxyles ne sont pas en quantité suffisante dans la solution. Le benzo[b]fluoranthène, qui semble encore plus réfractaire à l'oxydation par les radicaux OH^\bullet que le fluoranthène, sera en compétition avec le fluoranthène ainsi qu'avec les produits d'oxydation du benzo[a]pyrène et du fluoranthène. D'autre part, l'adsorption de 80 à 90% de ce composé sur les parois du récipient peut empêcher son oxydation ultérieure. En effet, quelques études ont montré que l'adsorption de polluants inhibait leur dégradation par les radicaux hydroxyles (*Sedlak et Andren, 1994*).

On peut donc en conclure que, ce qui limite la dégradation des HAP réfractaires, est la concentration en radicaux hydroxyles générés, donc la concentration initiale en ions ferreux. En effet, quel que soit le rapport $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Fe}^{2+}]_0$, le rendement de dégradation du fluoranthène augmente quand le rapport $[\text{Fe}^{2+}]_0/[\Sigma\text{HAP}]_0$ augmente. Le réactif de Fenton étant ajouté en une seule fois au milieu réactionnel, le fer ferreux est rapidement oxydé en début de réaction par le peroxyde d'hydrogène. Sa régénération par la réduction du fer ferrique par H_2O_2 étant extrêmement lente, par la suite il n'y a pas suffisamment de radicaux hydroxyles générés pour

oxyder les HAP réfractaires (en effet, bien que le fer(II) et H₂O₂ soient en excès par rapport aux HAP, tous les radicaux générés ne sont pas disponibles pour réagir avec les HAP, certains d'entre eux étant consommés également par des réactions de compétition comme nous l'avons indiqué dans la **partie 2.2**). Cependant, bien que nos expériences aient montré que l'espèce limitante était le fer(II), si on compare les expériences n°3 et 4 (les rapports [Fe²⁺]₀/[ΣHAP]₀ étant identiques et égaux à 155), on observe une amélioration significative du rendement de dégradation du fluoranthène pour l'expérience n°4. En effet, dans l'expérience n°3, pour des concentrations comparables en H₂O₂ et en Fe²⁺, 30% du fluoranthène sont dégradés. En présence de 5 fois plus de H₂O₂ (expérience n°4), on observe plus de 40% de dégradation du fluoranthène. Par conséquent, il serait intéressant d'appliquer le réactif de Fenton à des concentrations beaucoup plus élevées que celles utilisées dans nos expériences, Kelley et al. (1991) ayant mis en évidence une nette dégradation du benzo[b]fluoranthène en présence de 1,5 mol.L⁻¹ de H₂O₂ et 0,01 mol.L⁻¹ d'ion ferreux. Cependant, en raison de la précipitation des hydroxydes de fer(III), l'analyse directe du milieu réactionnel par HPLC-FD est proscrite. Une telle expérience nécessiterait donc une étape de purification par extraction sur phase solide, une simple filtration du milieu réactionnel aqueux risquant d'entraîner des pertes en HAP dues à leur adsorption sur les particules et la seringue.

2.4.2.1.2. Etude des cinétiques de dégradation

Dans l'étude des mécanismes d'oxydation (**partie 2.2**), nous avons montré que la cinétique d'oxydation d'un substrat organique par le réactif de Fenton en excès suivait une loi du pseudo-premier ordre et pouvait être exprimée par l'équation suivante :

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_{app}.t$$

Nous avons donc tracé les cinétiques d'oxydation du benzo[a]pyrène et du fluoranthène selon l'équation ci-dessus et nous avons déterminé expérimentalement leur constante de vitesse d'oxydation k_{exp} . Ainsi, les temps de demi-vie de ces deux HAP ont pu être estimés selon l'équation ci-dessous (i.e. cinétique d'ordre 1) :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{exp}}$$

L'évolution de la valeur de la constante cinétique apparente d'ordre 1 en fonction de la concentration initiale en réactifs est présentée dans le **Tableau 2.5**. Les résultats montrent que

les cinétiques d'oxydation du benzo[a]pyrène et du fluoranthène tendent à suivre une loi de vitesse du pseudo-premier ordre dans tous les cas ($R^2 > 0,94$), en accord avec la théorie.

Tableau 2.5 : Constantes de vitesse d'oxydation et temps de demi-vie du fluoranthène et du benzo[a]pyrène en fonction des concentrations initiales en réactif de Fenton^a.

Expériences	$[Fe^{2+}]_0/[\Sigma HAP]_0$	$[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0$	HAP	Temps (min)	k_{exp} (min^{-1})	R^2	$t_{1/2}$ (min)
1	10	10	Fla	-	-	-	-
			BaP	0-45	0,017	0,991	41,5
2	80	2	Fla	0-10	0,020	0,997	34,8
			BaP	0-10	0,138	0,976	5,0
			BaP	10-45	0,047	0,984	-
3	155	2	Fla	0-10	0,039	0,996	18,0
			Fla	10-180	0,001	0,948	-
			BaP	0-2	0,422	1,000	1,6
			BaP	2-45	0,052	0,992	-
4	155	10	Fla	0-2	0,150	1,000	4,6
			Fla	2-180	0,002	0,970	-
			BaP	0-1	0,648	1,000	1,1
			BaP	1-45	0,070	0,994	-
5	300	10	Fla	0-10	0,051	0,984	13,7
			Fla	10-180	0,003	0,947	-
			BaP	0-45	0,088	0,951	7,9

^a : Les constante de vitesse k_{exp} et les temps de demi-vie $t_{1/2}$ correspondent réellement à l'oxydation des HAP puisque l'adsorption des HAP a été déterminée à chaque temps.

Comme précédemment, nous allons dans un premier temps discuter les résultats obtenus en présence d'un excès de peroxyde d'hydrogène par rapport au fer ferreux (i.e. $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0 = 10$), puis nous commenterons les expériences réalisées avec des concentrations comparables en H_2O_2 et ion ferreux (i.e. $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0 = 2$).

2.4.2.1.2.1. Expériences pour lesquelles $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0 = 10$

La **Figure 2.14** montre le suivi de la dégradation du benzo[a]pyrène et du fluoranthène dans le temps pour les expériences n°1, 4 et 5.

Dans l'expérience n°1, pour laquelle $[Fe^{2+}]_0/[\Sigma HAP]_0 = 10$, on observe une oxydation lente du benzo[a]pyrène pendant les 45 premières minutes avec une constante de vitesse du pseudo-premier ordre estimée à $0,017 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 > 0,99$), le temps de demi-vie étant relativement long, environ 40 min (**Tableau 2.5**). Après 45 min, aucune dégradation supplémentaire du benzo[a]pyrène n'est observée. Ceci peut être dû à l'adsorption du benzo[a]pyrène sur les parois du récipient. La **Figure 2.15** montre les cinétiques d'adsorption du benzo[a]pyrène et benzo[b]fluoranthène pour l'expérience n°1. On observe que la constante de vitesse

d'adsorption du benzo[a]pyrène ($k_{\text{ads}} = 0,031 \text{ min}^{-1}$) est environ deux fois supérieure à la constante de vitesse d'oxydation estimée (**Tableau 2.5**) dans ce laps de temps. Ceci explique que le pourcentage de benzo[a]pyrène adsorbé en présence ou en l'absence du réactif de Fenton soit le même (i.e. 40%). Il est donc fort probable que l'adsorption du benzo[a]pyrène empêche son oxydation par les radicaux hydroxyles. On notera que la constante de vitesse d'adsorption du benzo[b]fluoranthène est supérieure à celle du benzo[a]pyrène ($k_{\text{ads}} = 0,041 \text{ min}^{-1}$ et $k_{\text{ads}} = 0,031 \text{ min}^{-1}$ respectivement), en accord avec le caractère hydrophobe plus prononcé pour le benzo[b]fluoranthène.

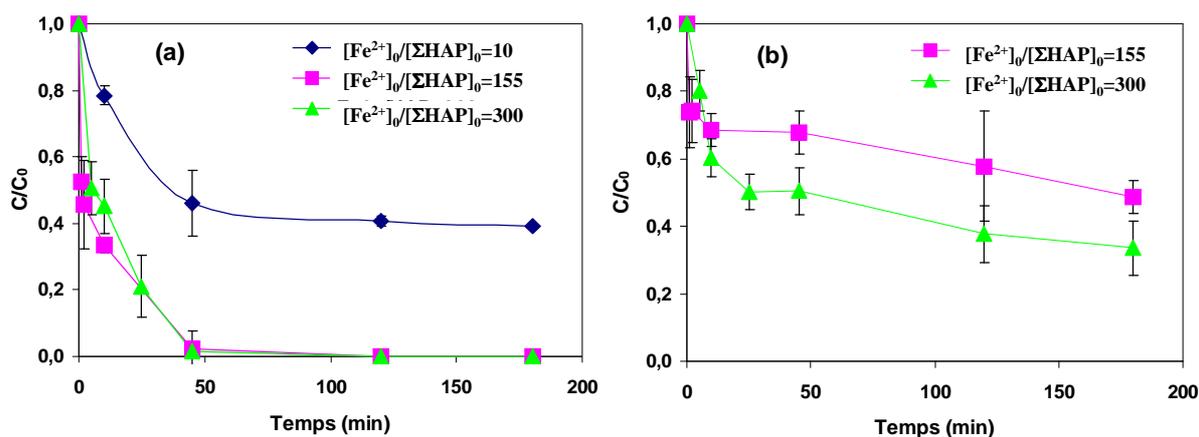


Figure 2.14 : Cinétiques de dégradation en solution aqueuse à pH 3 en présence d'un excès de peroxyde d'hydrogène par rapport au fer ferreux ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Fe}^{2+}]_0 = 10$) à différents rapports $[\text{Fe}^{2+}]_0/[\Sigma\text{HAP}]_0$ (égal à 10, expérience n°1 ; égal à 155, expérience n°4 ; égal à 300, expérience n°5) ($n=3$, IC à 95%) : (a) benzo[a]pyrène (b) fluoranthène. Conditions : $[\text{HAP}]_0 = 80 \text{ µg.L}^{-1}$; Expérience n°1 : $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; Expérience n°4 : $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 1,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; Expérience n°5 : $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 3,1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 3,1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; réaction à l'obscurité.

L'ajout d'ions ferreux à un rapport $[\text{Fe}^{2+}]_0/[\Sigma\text{HAP}]_0 = 155$ (expérience n°4) augmente considérablement la vitesse d'oxydation du benzo[a]pyrène. En effet, son temps de demi-vie passe de 41,5 min (expérience n°1) à 1,1 min, et la constante de vitesse initiale est relativement élevée ($k_{\text{exp}}=0,648 \text{ min}^{-1}$). Par la suite, la constante de vitesse est divisée par 9 ($k_{\text{exp}} = 0,070 \text{ min}^{-1}$) mais elle reste supérieure à celle observée dans l'expérience n°1 (**Tableau 2.5**). En effet, en présence de ces concentrations élevées en réactifs, une grande quantité de radicaux hydroxyles est générée dans la première minute de la réaction et ceux-ci vont pouvoir rapidement oxyder le benzo[a]pyrène puisque celui-ci est le HAP le plus réactif parmi ceux étudiés. Puis la dégradation du benzo[a]pyrène est ralentie en raison de la compétition avec ses sous-produits d'oxydation et le fluoranthène. La presque totalité du benzo[a]pyrène est dégradée au bout de 45 min de réaction. Le benzo[a]pyrène restant (<5%) ne peut être

oxydé car il est adsorbé sur les parois du récipient. Le fluoranthène est quant à lui rapidement dégradé en début de réaction avec une constante de vitesse initiale de $0,150 \text{ min}^{-1}$ soit 4 fois plus faible que celle du benzo[a]pyrène. Par la suite, on observe un net ralentissement de la vitesse de dégradation du fluoranthène après environ 2 min de réaction, la constante de vitesse étant extrêmement faible ($k_{\text{exp}} = 0,002 \text{ min}^{-1}$) (**Figure 2.14**).

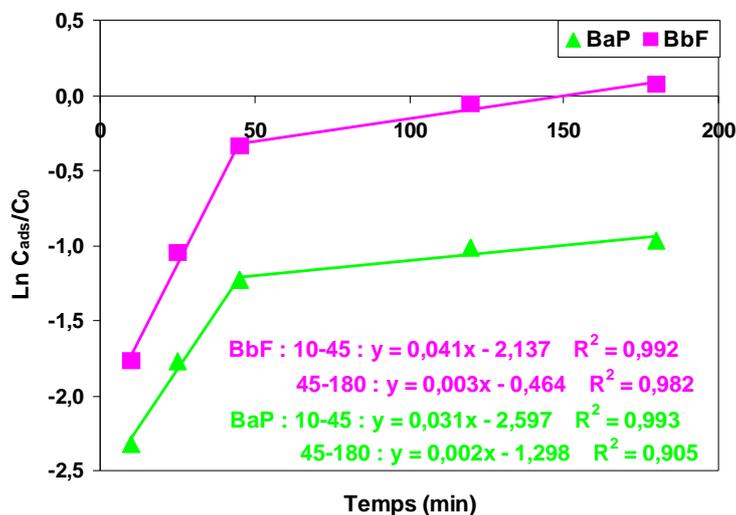


Figure 2.15 : Cinétiques d'adsorption du benzo[a]pyrène et du benzo[b]fluoranthène en solution aqueuse pH 3 après ajout du réactif de Fenton à des rapports $[\text{Fe}^{2+}]_0/[\Sigma\text{HAP}]_0 = 10$ et $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Fe}^{2+}]_0 = 10$. Conditions : $[\text{HAP}]_0 = 80 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; réaction à l'obscurité.

Ce profil de dégradation est tout à fait en accord avec celui présenté dans la **partie 2.2**. En effet, dans un premier temps, on observe la dégradation du fluoranthène par les radicaux hydroxyles générés par le système $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$. Une fois tout le fer(II) oxydé, on observe un brusque ralentissement de la vitesse de dégradation, qui devient quasiment nulle, et la dégradation du HAP dépend alors, d'une part de la régénération du fer(II) par réduction du fer(III) par le peroxyde d'hydrogène, et d'autre part de l'aptitude des intermédiaires réactionnels formés à régénérer l'ion ferreux.

Les profils de dégradation du benzo[a]pyrène et du fluoranthène pour l'expérience n°5 ($[\text{Fe}^{2+}]_0/[\Sigma\text{HAP}]_0 = 300$) sont similaires à ceux observés pour l'expérience n°4. Cependant, les constantes de vitesse d'oxydation initiales pour les deux HAP sont moins élevées. En effet, elles sont 7,3 et 3 fois plus faibles respectivement par rapport à l'expérience avec deux fois moins de réactifs. Ceci est sûrement dû à la compétition en début de réaction avec les réactifs eux-mêmes, qui diminue la vitesse d'oxydation initiale mais ne limite pas le rendement d'oxydation. La dégradation du benzo[a]pyrène jusqu'à sa disparition totale (au bout de 45

min de réaction) paraît relativement linéaire ($R^2=0,951$). On observe une rapide dégradation du fluoranthène jusqu'à 10 min environ de réaction ($k_{\text{exp}}=0,051 \text{ min}^{-1}$) puis elle est brusquement ralentie ($k_{\text{exp}}=0,003 \text{ min}^{-1}$). Comme précédemment, ce brusque changement est probablement dû au fait que la totalité du fer(II) est consommée après ce laps de temps et que la dégradation est limitée par la lente régénération du fer(II) par le système fer(III)/ H_2O_2 , sans omettre la compétition des sous-produits d'oxydation formés.

2.4.2.1.2.2. Expériences pour lesquelles $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Fe}^{2+}]_0 = 2$

La **Figure 2.16** montre les cinétiques de dégradation du benzo[a]pyrène et du fluoranthène en présence de concentrations comparables en réactifs (i.e. $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Fe}^{2+}]_0 = 2$) et pour des rapports $[\text{Fe}^{2+}]_0/[\Sigma\text{HAP}]_0$ de 80 (expérience n°2) et de 155 (expérience n°3).

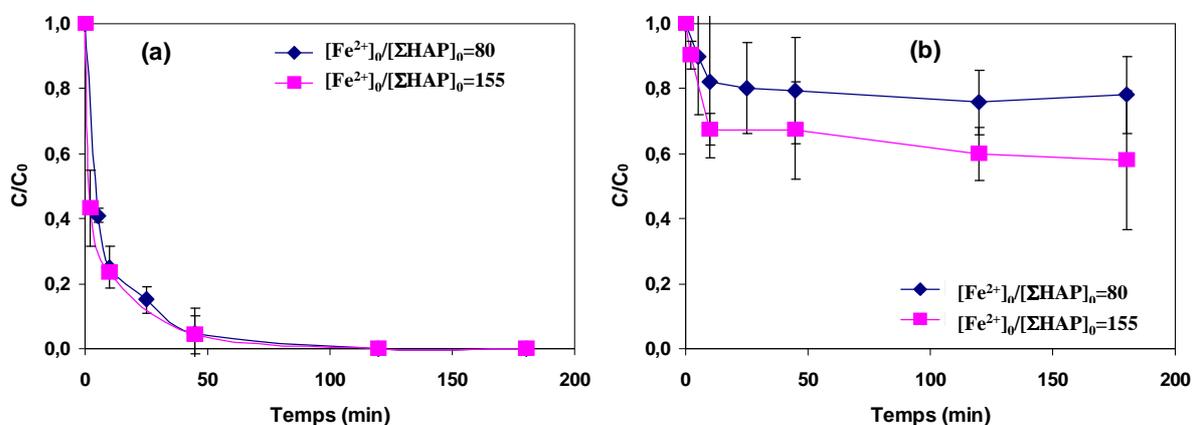


Figure 2.16 : Cinétiques de dégradation en solution aqueuse à pH 3 en présence de concentrations comparables en peroxyde d'hydrogène et en ion ferreux ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Fe}^{2+}]_0 = 2$) à différents rapports $[\text{Fe}^{2+}]_0/[\Sigma\text{HAP}]_0$ (égal à 80, expérience n°2 ; égal à 155, expérience n°3) ($n=3$, IC à 95%) : (a) benzo[a]pyrène (b) fluoranthène.

Conditions : $[\text{HAP}]_0 = 80 \mu\text{g.L}^{-1}$; Expérience n°2 : $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 8,2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,7 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; Expérience n°3 : $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 1,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 3,2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; réaction à l'obscurité.

Pour l'expérience n°2 ($[\text{Fe}^{2+}]_0/[\Sigma\text{HAP}]_0 = 80$), l'étude des constantes de vitesse d'oxydation du benzo[a]pyrène montre que son oxydation est très rapide dans les dix premières minutes ($k_{\text{exp}} = 0,138 \text{ min}^{-1}$) et plus lente ensuite ($k_{\text{exp}} = 0,047 \text{ min}^{-1}$). Le temps de demi-vie estimé est relativement court : 5 min. Seule une faible dégradation du fluoranthène est observée (environ 7%, **Figure 2.13**) dans les dix premières minutes avec une constante de vitesse de $0,020 \text{ min}^{-1}$, soit sept fois inférieure à celle du benzo[a]pyrène (**Tableau 2.5**). Le temps de demi-vie du fluoranthène est théoriquement de 35 min environ. Mais, comme très vite sa vitesse de dégradation diminue considérablement, seulement 7% sont dégradés après 3 h de

réaction. On peut émettre l'hypothèse qu'il n'y a pas suffisamment de radicaux hydroxyles générés en solution, et que la dégradation du fluoranthène est inhibée par la compétition avec le benzo[a]pyrène et les sous-produits d'oxydation formés.

Si on double le rapport $[Fe^{2+}]_0/[\Sigma HAP]_0$ (expérience n°3), le profil reste le même mais un plus grand nombre de radicaux hydroxyles est généré en tout début de réaction et, par conséquent, on observe une dégradation plus rapide du benzo[a]pyrène pendant les deux premières minutes, la constante de vitesse d'oxydation étant multipliée par trois par rapport à l'expérience n°2 ($k_{exp} = 0,422 \text{ min}^{-1}$). Puis la vitesse de dégradation diminue ($k_{exp} = 0,052 \text{ min}^{-1}$). On observe également une nette augmentation de la constante de vitesse d'oxydation du fluoranthène qui est multipliée par deux dans les dix premières minutes ($k_{exp} = 0,039 \text{ min}^{-1}$) avant de diminuer brusquement ($k_{exp} = 0,001 \text{ min}^{-1}$).

2.4.2.1.2.3. Conclusions

La dégradation des HAP par le réactif de Fenton suit une loi cinétique du pseudo-premier ordre et elle se déroule en deux temps, en accord avec la théorie. Dans la première phase, on observe une rapide dégradation des HAP (système Fe^{2+}/H_2O_2 limitant). Elle est suivie d'une phase où la vitesse de dégradation est relativement plus faible (système Fe^{3+}/H_2O_2 limitant). Par ailleurs, le benzo[a]pyrène étant extrêmement plus réactif que le fluoranthène, ou même que les produits d'oxydation formés, vis-à-vis des radicaux hydroxyles, le changement de vitesse d'oxydation est moins brutal pour le benzo[a]pyrène et ce dernier est totalement dégradé après 45 min de réaction pour des rapports $[Fe^{2+}]_0/[\Sigma HAP]_0 \geq 80$ et $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0 \geq 2$. Une fois tout le fer(II) consommé, la dégradation du fluoranthène est très lente. On peut en conclure que les intermédiaires réactionnels formés ne régénèrent pas (ou peu) l'ion ferreux, et que la dégradation dans la deuxième phase est uniquement limitée par la réduction du fer(III) en fer(II) en présence de peroxyde d'hydrogène (réaction A2).

L'ajout d'une concentration très élevée en réactifs (i.e. $[Fe^{2+}]_0/[\Sigma HAP]_0 = 300$ et $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0 = 10$) diminue la vitesse initiale d'oxydation du benzo[a]pyrène et du fluoranthène, très certainement en raison de la consommation d'une partie des radicaux hydroxyles par les réactifs eux-mêmes. Cependant, cette compétition n'a lieu qu'en tout début de réaction puisque le rendement de dégradation du fluoranthène est par la suite amélioré dans ces conditions.

2.4.2.1.3. Effet du mode d'ajout de H_2O_2

Dans la plupart des études, le réactif de Fenton est ajouté en une seule fois. Si une concentration assez élevée en réactifs est ajoutée (i.e. $[H_2O_2]_0 > [Fe^{2+}]_0 \gg [Substrat]_0$), il y aura formation d'une grande quantité de radicaux hydroxyles en tout début de réaction. Par conséquent, les substrats, en concentrations beaucoup plus faibles, seront rapidement dégradés mais une partie des radicaux hydroxyles générés sera consommée par le peroxyde d'hydrogène en excès (réaction A5), et par la réaction de terminaison entre radicaux hydroxyles (réaction A13) qui a une constante de vitesse relativement élevée ($5,3 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$) et qui est une réaction de compétition majeure quand une grande quantité de radicaux OH^\bullet est localement générée. D'autre part, la totalité du fer(II) sera oxydée en quelques minutes, ce qui va considérablement limiter la dégradation car le système Fe^{3+}/H_2O_2 régénère lentement les ions ferreux ($k=0,01 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$).

L'addition progressive du peroxyde d'hydrogène en plusieurs ajouts ou en continu permet de s'affranchir de ces différents problèmes. En effet, une concentration quasi-stationnaire en radicaux OH^\bullet peut ainsi être maintenue tout au long de la réaction (*Lindsey et Tarr, 2000b ; Kawahara et al., 1995*). Nam et al. (2001) et Saxe et al. (2000) ont montré que l'addition progressive de H_2O_2 en plusieurs ajouts améliorerait la dégradation des HAP dans des sols par rapport à un seul ajout. Cependant, un ajout de H_2O_2 en continu semble plus efficace. Kelley et al. (1991) ont observé une amélioration significative de la dégradation des HAP dans un sol avec un ajout lent et continu du peroxyde d'hydrogène sur une période de 16 h (99% de dégradation de l'ensemble des HAP) par rapport à quatre ajouts de H_2O_2 sur quatre jours (88% de dégradation).

Nous avons donc voulu étudier l'effet d'un ajout progressif en H_2O_2 sur l'efficacité de la dégradation des trois HAP en solution aqueuse. Pour des raisons de contraintes expérimentales (faibles volumes de milieu réactionnel et de réactifs ajoutés), l'ajout en continu n'était pas applicable. Nous avons donc seulement réalisé deux ajouts de H_2O_2 (concentration finale ajoutée dans la solution $[H_2O_2]_f$ égale à $3,2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) en début et après 30 min de réaction, le fer(II) étant ajouté en une seule fois en début de réaction. Les conditions expérimentales correspondent à celles de l'expérience n° 3 (i.e. $[Fe^{2+}]_0/[ΣHAP]_0 = 155$ et $[H_2O_2]_f/[Fe^{2+}]_0 = 2$).

Les pourcentages des trois HAP restants en solution, adsorbés ou dégradés en présence d'un ou de deux ajouts de H_2O_2 sont présentés sur la **Figure 2.17** ci-dessous. Aucune amélioration n'est observée avec deux ajouts de H_2O_2 . Au contraire, le rendement de dégradation du

benzo[a]pyrène est légèrement plus faible après 3 h de réaction (85% contre 96% avec un ajout de H₂O₂) et il reste 6% de benzo[a]pyrène en solution alors qu'il n'était pas détecté avec un ajout de H₂O₂. On observe également deux fois plus d'adsorption (9% contre 4% pour un ajout de H₂O₂). Il semblerait donc qu'avec deux ajouts de H₂O₂ à 30 min d'intervalle, il n'y ait pas suffisamment de radicaux hydroxyles générés pour dégrader tout le benzo[a]pyrène en solution après 3 h de réaction. Les rendements de dégradation du fluoranthène sont identiques dans les deux cas (30% environ). Une légère dégradation du benzo[b]fluoranthène est observée (5%) mais au vu des intervalles de confiance à 95% calculés, elle n'est pas significative.

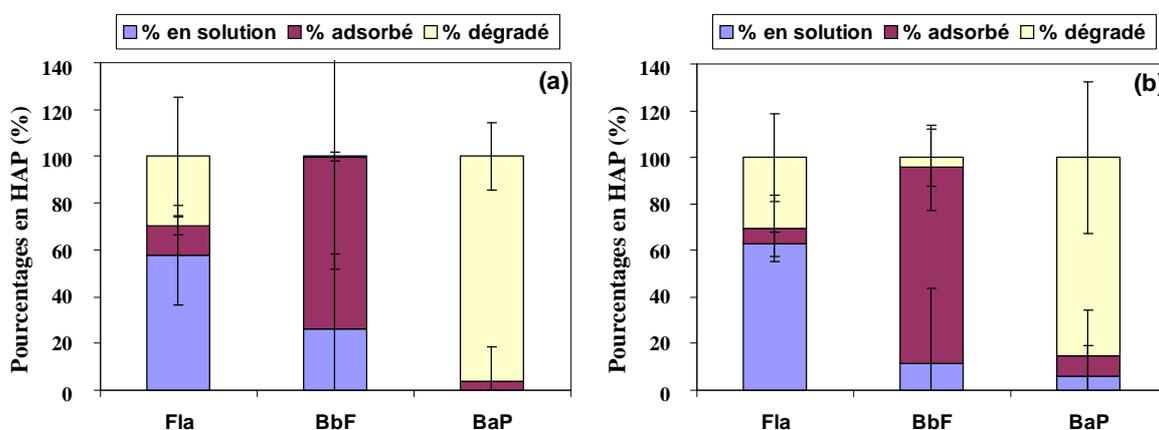


Figure 2.17 : Pourcentages de HAP restants en solution aqueuse à pH 3, adsorbés ou dégradés après 3 h de réaction à des rapports $[Fe^{2+}]_0/[\Sigma HAP]_0 = 155$ et $[H_2O_2]_f/[Fe^{2+}]_0 = 2$ ($n=3$, IC à 95%) : (a) un ajout de H₂O₂ (b) 2 ajouts de H₂O₂ (en début et après 30 min de réaction).

Conditions : $[HAP]_0 = 80 \mu g.L^{-1}$; Expérience n°3 : $[Fe^{2+}]_0 = 1,6 \times 10^{-4} mol.L^{-1}$ et $[H_2O_2]_f = 3,2 \times 10^{-4} mol.L^{-1}$; réaction à l'obscurité.

La Figure 2.18 présente les cinétiques de dégradation du benzo[a]pyrène et du fluoranthène dans les deux cas. Pour le fluoranthène, les cinétiques de dégradation sont les mêmes pour un ou deux ajouts de H₂O₂. En effet, dans les deux cas, on observe une rapide dégradation dans les dix premières minutes ($k_{1ajout}=0,039 min^{-1}$ et $k_{2ajouts}=0,033 min^{-1}$), suivie d'une dégradation beaucoup plus lente avec une constante de vitesse de $0,001 min^{-1}$. Puisqu'aucune augmentation de la constante de vitesse n'est observée après le second ajout de H₂O₂ à 30 min, cela signifie que tout le fer ferreux a déjà été oxydé et donc que la formation des radicaux hydroxyles dépend uniquement de la régénération du fer(II) par le système Fe^{3+}/H_2O_2 . Pour le benzo[a]pyrène, les cinétiques de dégradation sont différentes, ce qui était prévisible vu les différences observées précédemment lors de la détermination des pourcentages de HAP en solution, adsorbés et oxydés. Avec un ajout unique de H₂O₂, le

benzo[a]pyrène est très rapidement dégradé avec un temps de demi-vie inférieur à 2 min et une constante de vitesse égale à $0,422 \text{ min}^{-1}$. Après 2 min de réaction, le benzo[a]pyrène est oxydé avec une constante de vitesse 8 fois plus petite ($k_{\text{exp}}=0,052 \text{ min}^{-1}$) jusqu'à sa quasi-totale dégradation (après 45 min de réaction). Avec deux ajouts de H_2O_2 , la concentration en peroxyde d'hydrogène lors du premier ajout étant deux fois plus faible que précédemment, la constante de vitesse initiale est environ 2,5 fois plus faible ($k_{\text{exp}}=0,170 \text{ min}^{-1}$) et le temps de demi-vie passe de 1,6 min à 4 min. Après 10 min de réaction, la constante de vitesse de dégradation diminue brusquement et aucune augmentation significative de la constante de vitesse n'est observée après le second ajout de H_2O_2 , ce qui confirme le fait que tout le fer ferreux a déjà été oxydé en fer ferrique et que la production des radicaux OH^\bullet ne dépend que de la régénération des ions Fe^{2+} par le système $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$. Contrairement à l'expérience avec un ajout de H_2O_2 où on observait une totale dégradation du benzo[a]pyrène en 45 min seulement, avec un ajout de H_2O_2 , la dégradation est beaucoup plus lente en début de réaction, ce qui explique pourquoi il reste encore du benzo[a]pyrène non dégradé après 3 h de réaction.

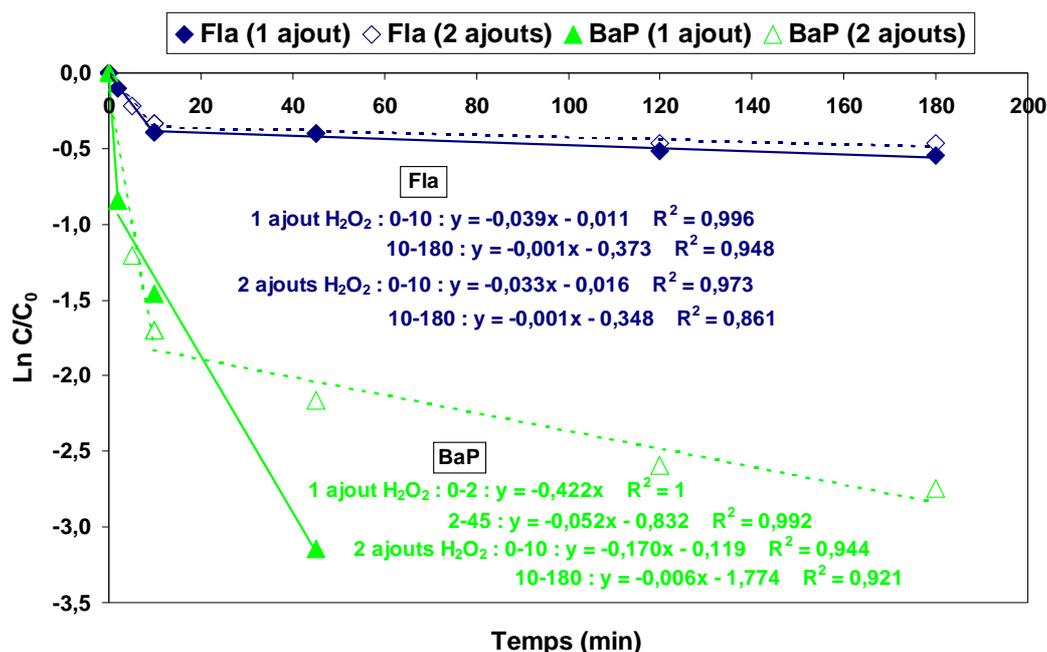


Figure 2.18 : Cinétiques de dégradation du fluoranthène et du benzo[a]pyrène en solution aqueuse à pH 3, à des rapports $[\text{Fe}^{2+}]_0/[\Sigma\text{HAP}]_0 = 155$ et $[\text{H}_2\text{O}_2]_f/[\text{Fe}^{2+}]_0 = 2$ en présence d'un et de deux ajouts (0 et 30 min) de H_2O_2 .

Conditions : $[\text{HAP}]_0 = 80 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$; Expérience n°3 : $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 1,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{H}_2\text{O}_2]_f = 3,2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; réaction à l'obscurité.

L'ajout fractionné de H_2O_2 ne donnant pas les résultats escomptés, nous avons par la suite introduit ce réactif en un seul ajout en début de réaction.

2.4.2.1.4. Influence du mélange

Nous avons comparé la dégradation du mélange des trois HAP avec celle de chaque HAP traité individuellement, dans les mêmes conditions (i.e. expérience n°5 : $[\text{Fe}^{2+}]_0/[\Sigma\text{HAP}]_0 = 300$ et $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Fe}^{2+}]_0 = 10$), afin de mettre en évidence d'éventuels effets de compétition. La **Figure 2.19** présente le suivi de la disparition du benzo[a]pyrène et du fluoranthène seuls ou en mélange avec les deux autres HAP.

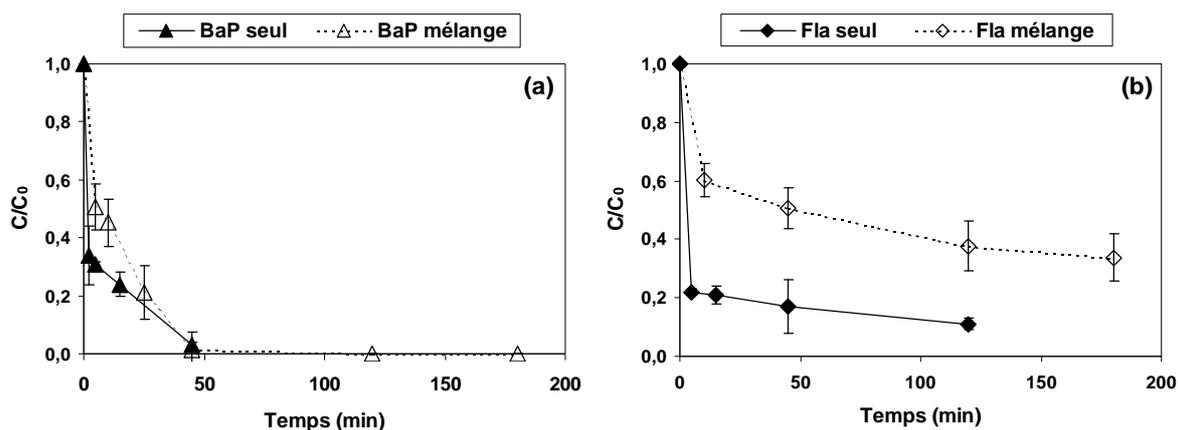


Figure 2.19 : Comparaison des courbes de dégradation en solution aqueuse à pH 3 d'un HAP seul ou dans un mélange des trois HAP (n=3, IC à 95%) : (a) benzo[a]pyrène (b) fluoranthène.

Conditions : $[\text{HAP}]_0 = 80 \mu\text{g.L}^{-1}$; Expérience n°5 : $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 3,1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 3,1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; réaction à l'obscurité.

Aucune dégradation du benzo[b]fluoranthène seul ou en mélange n'a été observée. D'autre part, la présence des deux autres HAP n'a aucune influence sur le rendement de dégradation du benzo[a]pyrène puisque, dans les deux cas, il est presque totalement dégradé en 45 min (**Figure 2.19a**). Ce résultat s'explique par la très grande réactivité du benzo[a]pyrène vis-à-vis des radicaux hydroxyles comparativement aux deux autres HAP. Par contre, le rendement de dégradation du fluoranthène seul est satisfaisant (80% de disparition après 2 h de réaction), alors qu'il est réduit de 20% en présence des deux autres HAP (**Figure 2.19b**).

Nous avons également étudié l'effet du mélange sur les constantes de vitesse d'oxydation des HAP. Les résultats sont présentés sur la **Figure 2.20**. Si la présence des deux autres HAP n'a aucune influence sur le rendement de dégradation du benzo[a]pyrène, on observe une nette différence dans la cinétique d'oxydation. En effet, quand le benzo[a]pyrène est seul en solution, sa dégradation a lieu en deux phases : pendant les deux premières minutes, le benzo[a]pyrène est très rapidement oxydé avec une constante de vitesse de $0,539 \text{ min}^{-1}$, puis une fois tout le fer(II) consommé, la dégradation devient plus lente avec une constante de

vitesse divisée par dix ($k_{\text{exp}} = 0,058 \text{ min}^{-1}$) (**Figure 2.20a**). Dans le mélange, la dégradation du benzo[a]pyrène est plus régulière et plus lente ($k_{\text{exp}} = 0,086 \text{ min}^{-1}$) en raison de la compétition du fluoranthène, avec une cinétique qui tend à s'éloigner de l'ordre 1 ($R^2 = 0,951$).

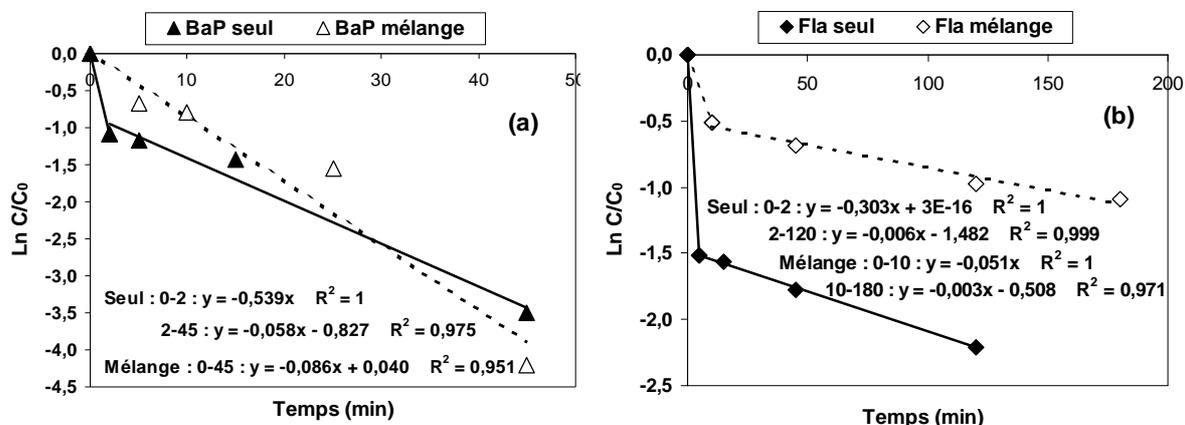


Figure 2.20 : Comparaison des vitesses de dégradation en solution aqueuse à pH 3 d'un HAP seul ou dans un mélange des trois HAP (n=3, IC à 95%) : (a) benzo[a]pyrène (b) fluoranthène.

Conditions : $[\text{HAP}]_0 = 80 \mu\text{g.L}^{-1}$; Expérience n°5 : $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 3,1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 3,1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; réaction à l'obscurité.

Le fluoranthène quant à lui présente le même profil de disparition dans les deux cas (**Figure 2.20b**), c'est-à-dire une phase d'oxydation rapide dans les premières minutes suivie d'une phase plus lente qui correspond à la régénération lente du fer(II) par réduction du fer(III) par H_2O_2 . La première phase d'oxydation est 6 fois plus rapide quand le fluoranthène est seul ($k_{\text{exp}}=0,303 \text{ min}^{-1}$ contre $0,051 \text{ min}^{-1}$).

Le fluoranthène n'est donc pas réfractaire à l'oxydation par les radicaux OH^\bullet . Par contre, la présence de benzo[a]pyrène ralentit considérablement sa dégradation et peut même l'inhiber dans certaines conditions comme nous l'avons montré précédemment pour l'expérience n°1.

2.4.2.2. Effet de l'ajout d'un co-solvant

On a vu précédemment que l'adsorption des HAP empêchait leur dégradation. Notamment, aucune dégradation n'est observée pour le benzo[b]fluoranthène dont la presque totalité est rapidement adsorbée sur les surfaces. Dans l'étude sur la stabilité des HAP en solution aqueuse, nous avons montré que l'ajout d'un surfactant non ionique (tel que le Brij-35) ou d'un solvant organique (40% de méthanol, 20% d'éthanol, ou 20% d'acétonitrile) limitait l'adsorption des HAP sur les surfaces dans le temps en améliorant leur solubilité. Il nous a donc paru intéressant d'étudier l'effet de cette solubilisation sur les rendements d'oxydation

par le réactif de Fenton. Les expériences ont été réalisées sur un mélange des trois HAP et pour des rapports $[\text{Fe}^{2+}]_0/[\Sigma\text{HAP}]_0 = 155$ et $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Fe}^{2+}]_0 = 2$, soit une concentration initiale en ion ferreux de $1,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et en peroxyde d'hydrogène de $3,2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (expérience n°3 du **Tableau 2.4**). Les solutions aqueuses (pH 3) étudiées contiennent soit 40% de méthanol ou 20% d'éthanol, soit du Brij-35 à $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

La **Figure 2.21** montre l'influence du milieu sur l'efficacité d'oxydation et l'adsorption des trois HAP étudiés. Après 3 h de réaction en présence de Brij-35 à $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, aucune dégradation du benzo[b]fluoranthène n'est observée bien qu'il soit solubilisé à 90% en solution. Par contre, on n'observe qu'une faible diminution du rendement de dégradation du benzo[a]pyrène par rapport à l'expérience dans l'eau seule (85,3% contre 96,1%). Il en est de même pour le fluoranthène (22,2% contre 29,9%). On peut donc en conclure que le Brij-35 à une faible concentration (inférieure à la CMC) entre peu en compétition avec les HAP vis-à-vis des radicaux OH^\bullet . Par ailleurs, aucune ou peu d'adsorption (<2,5%) de ces deux HAP n'est observée. Les HAP non dégradés sont donc solubilisés en solution par les monomères de surfactants ou les dimères et les trimères qui peuvent exister à des concentrations inférieures à la CMC.

En présence de 40% de méthanol et de 20% d'éthanol, le rendement de dégradation du benzo[a]pyrène est divisé par 6 et 10 respectivement. Quant au fluoranthène, son oxydation est totalement inhibée dans les deux milieux. Enfin, aucune dégradation du benzo[b]fluoroanthène n'est observée. Le méthanol et l'éthanol étant de bons pièges à radicaux, ces résultats sont tout à fait cohérents. D'autre part, il est intéressant de noter que l'oxydation du benzo[a]pyrène est plus inhibée en présence d'éthanol, bien que ce dernier soit présent à un pourcentage deux fois plus faible que le méthanol. Ceci est dû au fait que la constante de vitesse d'oxydation d'un alcool par le radical OH^\bullet dans l'eau augmente avec la longueur de la chaîne carbonée. Elle est de $1,2 \times 10^9 \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{s}^{-1}$ pour le méthanol et de $2,1 \times 10^9 \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{s}^{-1}$ pour l'éthanol (*Edwards et Curci, 1992*). Les constantes de vitesse d'oxydation du méthanol et de l'éthanol par les radicaux hydroxyles sont donc du même ordre de grandeur que celles des HAP avec les OH^\bullet . Ils peuvent donc entrer fortement en compétition avec les HAP et comme dans nos expériences les concentrations en HAP sont extrêmement faibles par rapport à celles des deux solvants, il est normal que la dégradation des HAP soit inhibée.

L'utilisation de l'acétonitrile, qui est beaucoup moins réactif vis-à-vis des radicaux OH^\bullet car il possède un groupement électroattracteur ($k_{\text{OH}^\bullet} = 6 \times 10^6 \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{s}^{-1}$) (*Edwards et Curci, 1992*), a

été envisagée. Cependant, le choix de l'acétonitrile comme co-solvant n'a pas été retenu car nous avons pu constater que ce solvant réagissait avec les radicaux hydroxyles générés par le réactif de Fenton pour donner des produits d'oxydation fortement odorants.

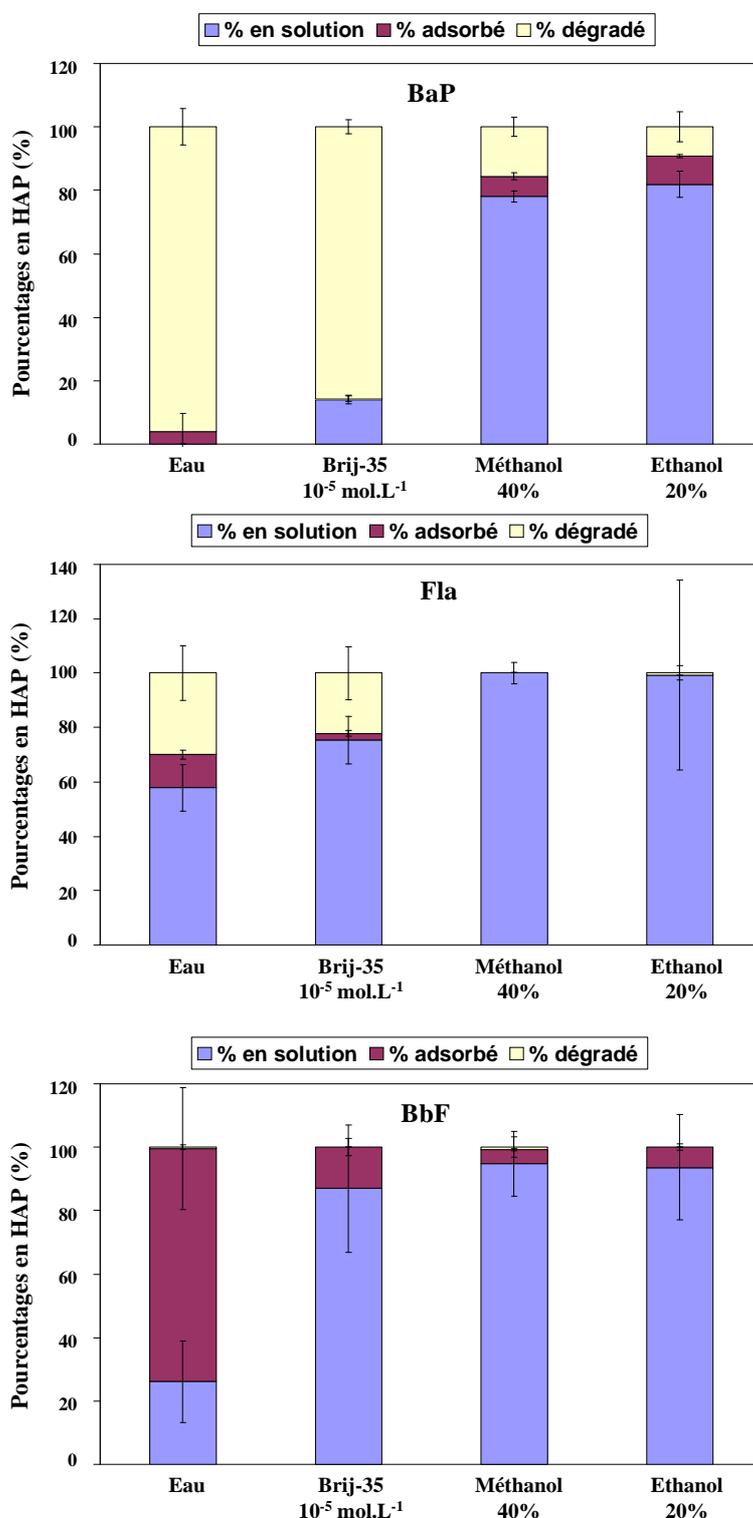


Figure 2.21 : Effet de l'ajout d'un surfactant ou d'un solvant organique sur le devenir des trois HAP après application du réactif de Fenton : pourcentages de HAP en solution, adsorbés ou dégradés (n=3, IC à 95%). Conditions : [HAP]₀ = 80 µg.L⁻¹ ; [Fe²⁺]₀ = 1,6x10⁻⁴ mol.L⁻¹ ; [H₂O₂]₀ = 3,2x10⁻⁴ mol.L⁻¹ ; pH 3 ; 3h de réaction à l'obscurité.

La **Figure 2.22** montre les cinétiques de dégradation dans les différents milieux.

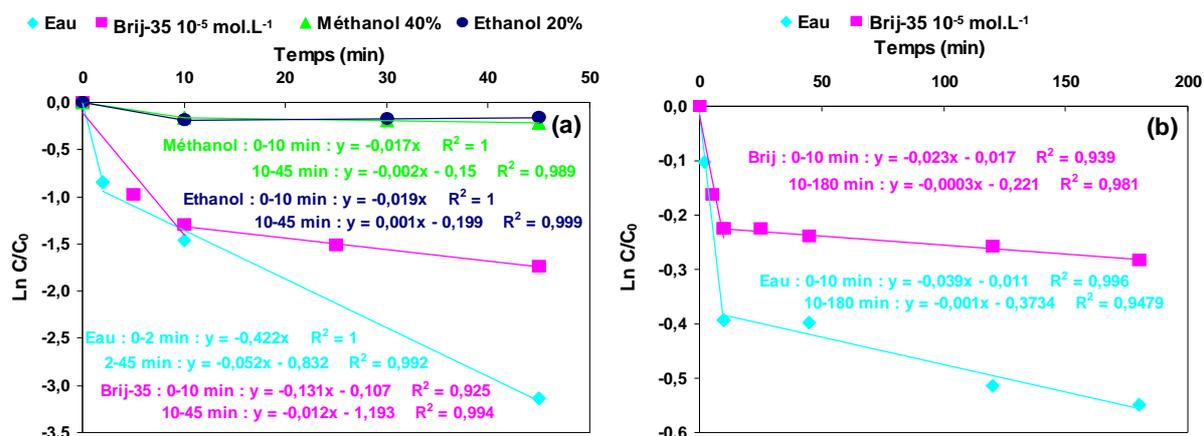


Figure 2.22 : Effet de l'ajout d'un co-solvant sur les cinétiques d'oxydation des HAP par le réactif de Fenton (n=3, IC à 95%) : (a) benzo[a]pyrène (b) fluoranthène.

Conditions : $[HAP]_0 = 80 \mu\text{g.L}^{-1}$; $[Fe^{2+}]_0 = 1,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; $[H_2O_2]_0 = 3,2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; pH 3 ; réaction à l'obscurité.

Dans le cas du benzo[a]pyrène (**Figure 2.22a**), la constante de vitesse d'oxydation est faible dans les 10 premières minutes en présence de 40% de méthanol et 20% d'éthanol ($k_{\text{exp}} = 0,017$ et $0,019 \text{ min}^{-1}$ respectivement) et quasiment nulle après. En présence de Brij-35 à $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, on observe une cinétique beaucoup plus lente par rapport à l'expérience dans l'eau pure. En effet, dans l'eau, on observe une dégradation très rapide du benzo[a]pyrène dans les 2 premières minutes avec une constante de vitesse égale à $0,422 \text{ min}^{-1}$ suivie d'une phase de dégradation 8 fois plus lente ($k_{\text{exp}} = 0,052 \text{ min}^{-1}$). Dans la solution de Brij-35, la constante de vitesse ($k_{\text{exp}} = 0,131 \text{ min}^{-1}$) est 3 fois plus faible que dans l'eau dans les 10 premières minutes de la réaction et celle de la seconde phase est 4 fois plus faible ($k_{\text{exp}} = 0,012 \text{ min}^{-1}$).

Pour le fluoranthène (**Figure 2.22b**), on observe des effets similaires ($k_{\text{exp}} = 0,023$ et $0,0003 \text{ min}^{-1}$ pour les deux phases de dégradation en présence de Brij-35 contre $0,039$ et $0,001 \text{ min}^{-1}$ dans l'eau).

Le Brij-35 à des concentrations faibles semble donc être un co-solvant approprié pour permettre l'oxydation des HAP par les radicaux hydroxyles tout en minimisant leur adsorption sur les parois du récipient. Par contre, l'utilisation de solvants organiques n'est pas appropriée bien qu'ils permettent de minimiser l'adsorption des HAP, car ils inhibent leur dégradation.

2.4.3. Cinétiques d'apparition des produits d'oxydation

Pour l'étude des cinétiques d'apparition des produits d'oxydation, il nous a semblé judicieux de choisir les conditions correspondant à l'expérience n°5 (**Tableau 2.4**). En effet, dans ces conditions, pour des concentrations initiales en ions ferreux et en peroxyde d'hydrogène égales à $3,1 \times 10^{-4}$ et $3,1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ respectivement, une disparition presque totale du benzo[a]pyrène a été observée et plus de 50% du fluoranthène sont dégradés.

Nous nous sommes procurés huit composés de structures proches de celles attendues en cas de clivage des cycles aromatiques par oxydation : le 1,2,3,4-tétrahydroxyfluoranthène, la 9,10-antraquinone, la 9,10-phénanthrènequinone, la 9-fluorénone, l'anhydride 1,8-naphtalique, la benzoquinone, l'hydroquinone et l'acide benzoïque. La structure, les propriétés ainsi que les spectres UV de ces produits se trouvent en **annexe XIII**. Le 1,2,3,4-tétrahydroxyfluoranthène et la 9-fluorénone sont susceptibles d'être des produits d'oxydation du fluoranthène. Pour le benzo[a]pyrène, nous n'avons pas pu nous procurer les standards des sous-produits attendus en raison de leur coût élevé.

Par ailleurs, pour simplifier l'identification ultérieure des produits d'oxydation, le réactif de Fenton a été appliqué à chaque HAP individuellement. En accord avec les résultats observés précédemment, aucune dégradation du benzo[b]fluoranthène n'a été observée et aucun produit d'oxydation n'a été détecté.

2.4.3.1. Amélioration de la séparation

Les premiers essais de détection des produits d'oxydation formés ont été réalisés avec une colonne Supelcosil LC-PAH 25 cm x 4,6 mm, 5 μm (silice greffée C_{18}) et un débit de $1,5 \text{ mL.min}^{-1}$. Le gradient d'analyse utilisé est le suivant (**Tableau 2.6**) :

Tableau 2.6 : Programme du gradient d'analyse par HPLC-DAD - colonne de 25 cmx4,6 mm, 5 μm .

Temps (min)	Phase mobile
0-5	Acétonitrile/eau 40/60 (v/v)
5-20	Passage de acétonitrile/eau 40/60 (v/v) à acétonitrile 100%
20-35	Acétonitrile 100%
35-40	Retour aux conditions initiales

Dans ces conditions, l'acide benzoïque, l'hydroquinone, la benzoquinone et le 1,2,3,4-tétrahydroxyfluoranthène sont séparés (**Figures XIII.1** dans l'**annexe XIII**). Comme on

pouvait s'y attendre, l'acide benzoïque, l'hydroquinone et la benzoquinone ont de faibles temps de rétention en raison de leur fort caractère polaire. L'acide benzoïque élué d'ailleurs le premier avec le solvant. Par contre, malgré ses quatre groupements hydroxyles qui devraient lui conférer une certaine polarité, le 1,2,3,4-tétrahydroxyfluoranthène élué presque au même temps de rétention que le fluoranthène. Ce phénomène peut être dû à l'interaction entre les groupements hydroxyles du composé et les silanols restant sur la phase solide de la colonne greffée C₁₈.

L'identification ou la confirmation par HPLC-MS des produits détectés par HPLC-DAD nécessitant l'utilisation de faibles débits, 0,8 mL.min⁻¹ au maximum, par conséquent, nous avons essayé d'optimiser la séparation des produits d'oxydation formés pour une colonne Supelcosil LC-PAH 15 cm x 3 mm, 5 µm (silice greffée C₁₈) et un débit de 0,8 mL.min⁻¹. De plus, cela permettra un gain de temps et une diminution de la consommation en solvant.

Pour l'optimisation de la séparation des produits d'oxydation formés, on a analysé les échantillons provenant de la dégradation d'un mélange des trois HAP à 80 µg.L⁻¹ dans une solution aqueuse à pH 3, après 3 h de réaction avec le réactif de Fenton.

Dolan (2001) a montré que deux gradients étaient équivalents pour deux colonnes de diamètres différents si la relation (1) suivante est vérifiée dans les deux cas :

$$t_G \cdot F / \Delta\Phi \cdot V_m = Cte \quad (1)$$

t_G étant la durée du gradient (min), F le débit (mL.min⁻¹), $\Delta\Phi$ la gamme de gradient (ex : de 20% à 70% = 0,5) et V_m le volume de la colonne (mL).

Le volume de la colonne peut être approximé par l'équation (2) ci-dessous :

$$V_m \approx 0,5 \cdot L \cdot d_c^2 \quad (2)$$

L étant la longueur de la colonne (cm) et d_c le diamètre de la colonne (cm).

Pour la colonne de 25 cm x 4,6 mm, le volume est estimé à 2,65 mL. Par conséquent, pour une durée du gradient t_G égale à 15 min, une gamme de gradient $\Delta\Phi$ égale à 0,6 (i.e. de 40% à 100% d'acétonitrile) et un débit F de 1,5 mL.min⁻¹, la constante est égale à 14,18. Ainsi, pour avoir un gradient équivalent avec la même gamme de gradient et un débit de 0,8 mL.min⁻¹ sur la colonne de 15 cm x 3 mm (volume de 0,68 mL), la durée de gradient t_G devrait être de 7 min. La **Figure 2.23** présente les chromatogrammes obtenus pour le même échantillon prélevé après 3 h de réaction en présence du réactif de Fenton, à différentes durées de gradient sur une colonne de 15 cm x 3 mm. Après une phase isocratique (0 à 4 min), le gradient commence avec différentes durées testées : 7, 9, 11, ou 15 min. Après 3 h de réaction, on ne détecte pas le benzo[a]pyrène qui est totalement dégradé. Par contre, on observe la formation de produits d'oxydation entre 6 et 9 min que nous nous sommes efforcés de séparer au mieux.

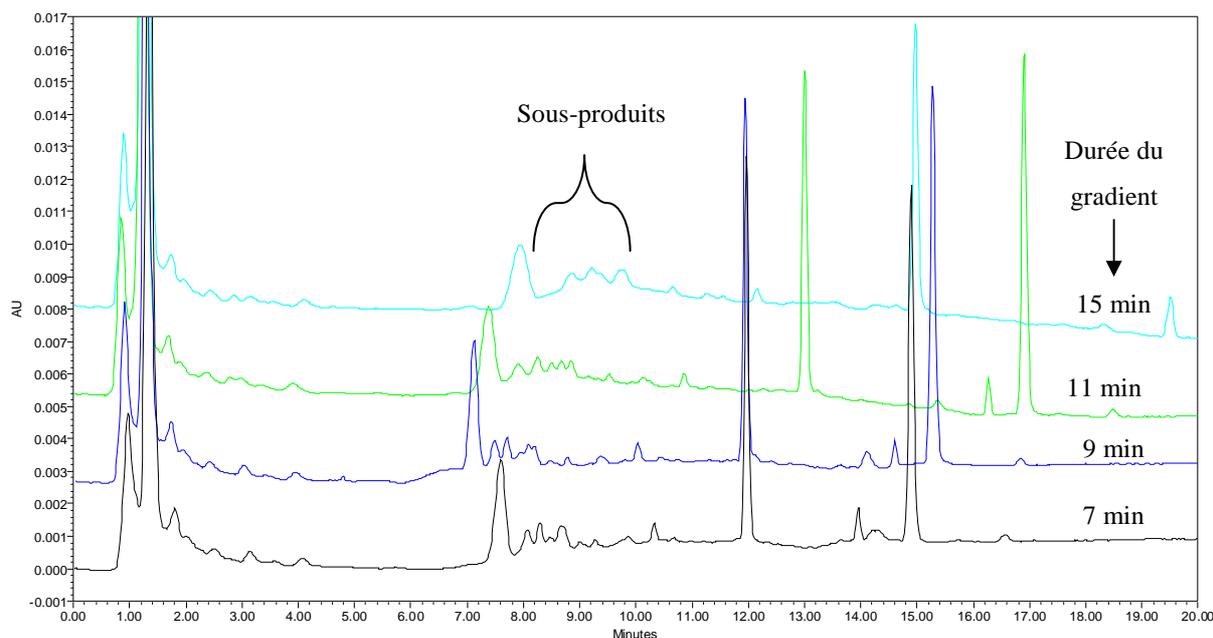


Figure 2.23 : Influence de la durée du gradient sur la séparation de sous-produits d'oxydation formés, après application du réactif de Fenton à un mélange des trois HAP en solution aqueuse à pH 3- colonne de 15 cm x 3 mm. Conditions : $[HAP]_0=80 \mu g.L^{-1}$; $[Fe^{2+}]_0=3,1 \times 10^{-4} mol.L^{-1}$; $[H_2O_2]_0=3,1 \times 10^{-3} mol.L^{-1}$; 3 h de réaction à l'obscurité.

Au vu de ces résultats nous avons choisi une durée de gradient de 11 min, celle-ci permettant une légère meilleure résolution des petits pics apparaissant entre 8 et 9 min. Par la suite, la formation des produits d'oxydation a donc été suivie dans les conditions ci-dessous (**Tableau 2.7**) :

Tableau 2.7 : Programme du gradient d'analyse par HPLC-DAD - colonne de 15 cm x 3 mm, 5 μm .

Temps (min)	Phase mobile
0-4	Acétonitrile/eau 40/60 (v/v)
4-15	Passage de acétonitrile/eau 40/60 (v/v) à acétonitrile 100%
15-22	Acétonitrile 100%
22-27	Retour aux conditions initiales

Ces conditions permettent une séparation satisfaisante des 16 HAP (**Figure XIV.1** dans l'**annexe XIV**) et des 8 produits d'oxydation standards (**Figure XIII.2** dans l'**annexe XIII**).

2.4.3.2. Dégradation du benzo[a]pyrène seul

La **Figure 2.24** présente la superposition des chromatogrammes obtenus à des temps différents après oxydation par le réactif de Fenton d'une solution de benzo[a]pyrène (au temps t_0 et après 2, 5, 15 et 45 min de réaction).

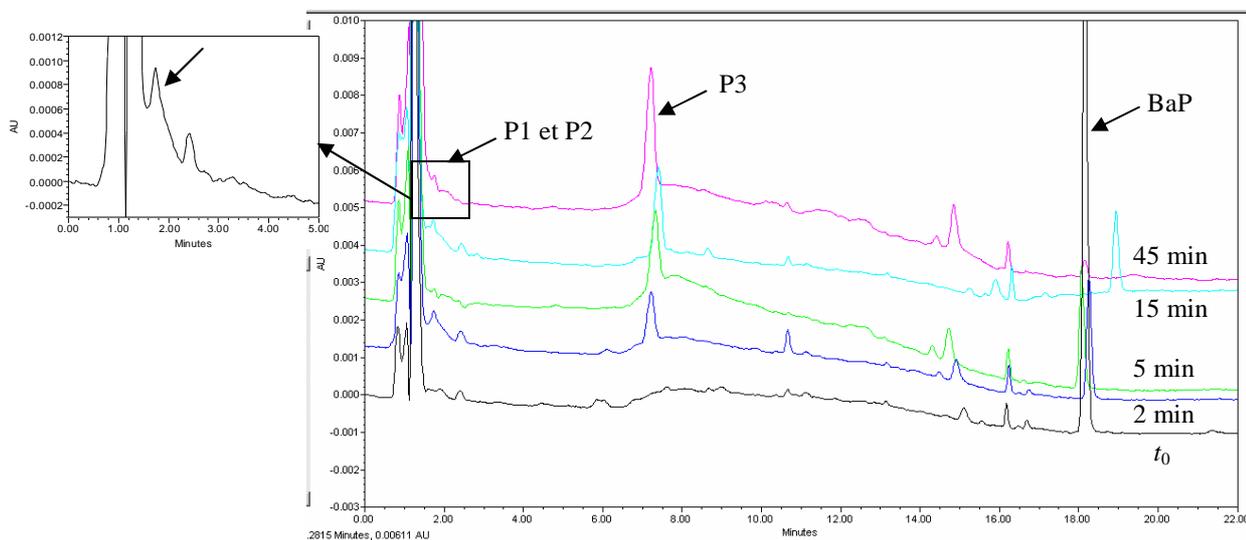


Figure 2.24 : Suivi de la formation des produits d'oxydation du benzo[a]pyrène dans le temps en solution aqueuse à pH 3 par HPLC-DAD (détection à 254 nm).

Conditions : $[\text{BaP}]_0 = 80 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 3,1 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 3,1 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; réaction à l'obscurité.

On observe la formation dans le temps de trois produits (P1, P2 et P3) susceptibles d'être des produits d'oxydation, ces produits n'étant pas détectés au temps t_0 . Les spectres UV de ces produits sont présentés en **annexe XV**. Au vu de leur temps de rétention extrêmement court (< 2 min), P1 et P2 sont des produits très polaires. Ces deux produits éluent au même temps de rétention mais peuvent être différenciés par leur spectre UV. Aucun produit d'oxydation supplémentaire n'a pu être détecté à une autre longueur d'onde de détection.

La **Figure 2.25** présente les cinétiques de formation des produits P1, P2 et P3. P1 et P3 sont rapidement formés dans les 2 premières minutes pendant lesquelles le benzo[a]pyrène est rapidement dégradé. P1 et P3 sont donc des produits d'oxydation initiaux du benzo[a]pyrène. Cependant, si la quantité de P3 formée ne diminue pas dans le temps, P1 n'est plus détecté après 5 min de réaction. Par contre, un produit P2, qui élue au même temps de rétention que P1 mais ayant un spectre UV différent, apparaît. Il est donc fort probable que ce produit P2 provienne de la dégradation de P1. La quantité de P2 formée augmente jusqu'à 15 min de réaction puis atteint un plateau. P2 et P3, qui ne disparaissent pas significativement après

45 min de réaction, sont des produits moins réactifs que le benzo[a]pyrène vis-à-vis des radicaux hydroxyles.

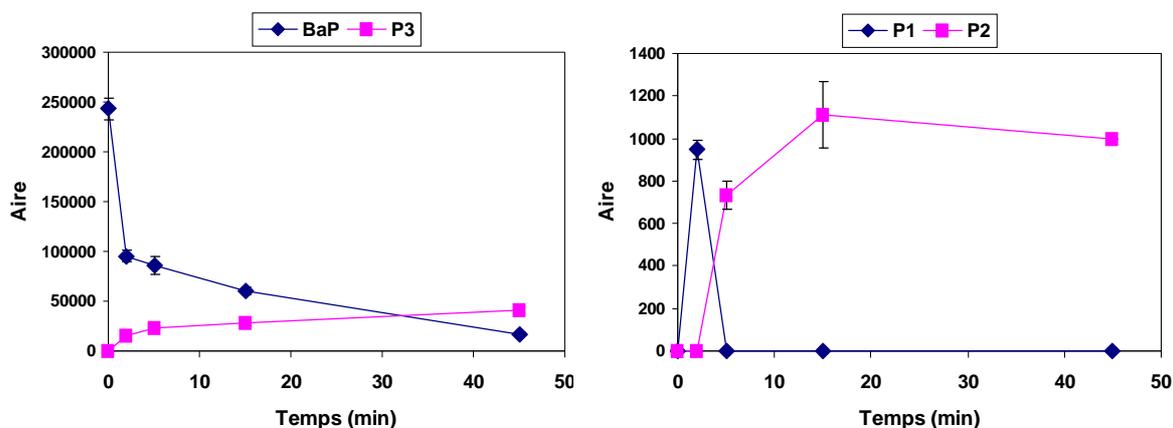


Figure 2.25 : Cinétiques de disparition du benzo[a]pyrène en solution aqueuse à pH 3 et cinétiques de formation des produits P1, P2 et P3 (aire moyenne \pm écart-type).

Conditions : $[\text{BaP}]_0 = 80 \mu\text{g.L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 3,1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 3,1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; réaction à l'obscurité.

Les spectres des produits formés détectés ne correspondent à aucun des spectres des huit standards à disposition. Cependant, le produit P3 a un spectre proche de celui de la benzoquinone et de l'hydroquinone, et élue juste avant la 9-fluorénone. Ce produit P3 peut être un produit cétonique ou hydroxylé de masse élevée et doit contenir trois noyaux aromatiques ou plus.

La comparaison des spectres des trois produits avec ceux des standards à disposition n'ayant pas permis de les identifier, nous avons analysé l'échantillon en HPLC-MS. La Figure 2.26 ci-dessous montre le chromatogramme obtenu par comparaison avec un blanc et un étalon du benzo[a]pyrène à 1 mg.L^{-1} . Compte tenu de la faible sensibilité du système, P1 et P2 ne sont pas détectés. Par contre, le produit P3 apparaît dans la solution oxydée. La Figure 2.27 présente le spectre de masse correspondant, obtenu en mode positif. Au vu du spectre, le produit P3 pourrait correspondre à une forme dihydroxylée du benzo[a]pyrène ($\text{MM} = 284$). Le fragment m/z 285 correspondrait à MH^+ , celui à 267 à $(\text{MH} - \text{H}_2\text{O})$ et celui à 257 à $(\text{MH} - \text{CO})$. La perte d'eau à partir d'un dihydroxybenzo[a]pyrène semble plausible. La perte de CO peut être envisageable si on considère que la molécule subit un réarrangement.

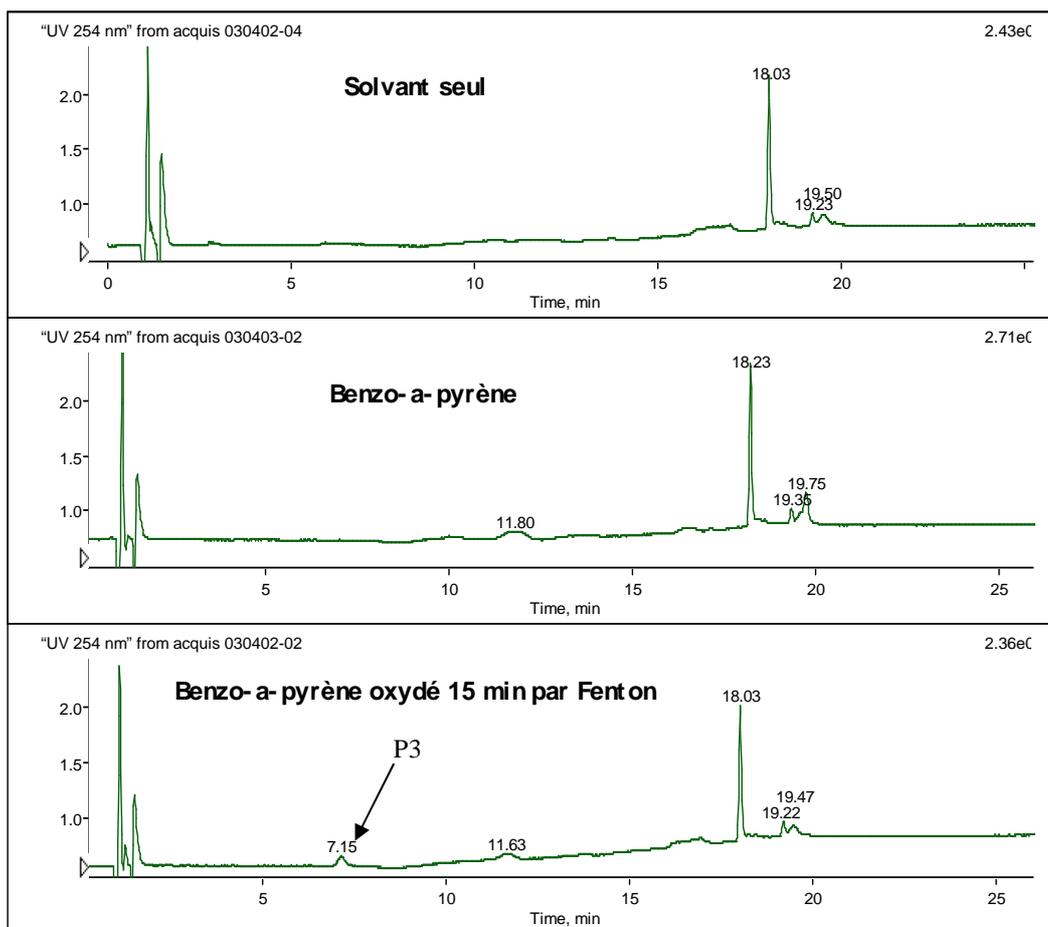


Figure 2.26 : Comparaison des chromatogrammes obtenus par HPLC-MS pour un blanc (solvant seul), un étalon de benzo[a]pyrène à 1 mg.L^{-1} , et une solution de benzo[a]pyrène après 15 min d'oxydation par le réactif de Fenton. Conditions : $[\text{BaP}]_0 = 80 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 3,1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 3,1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; réaction à l'obscurité.

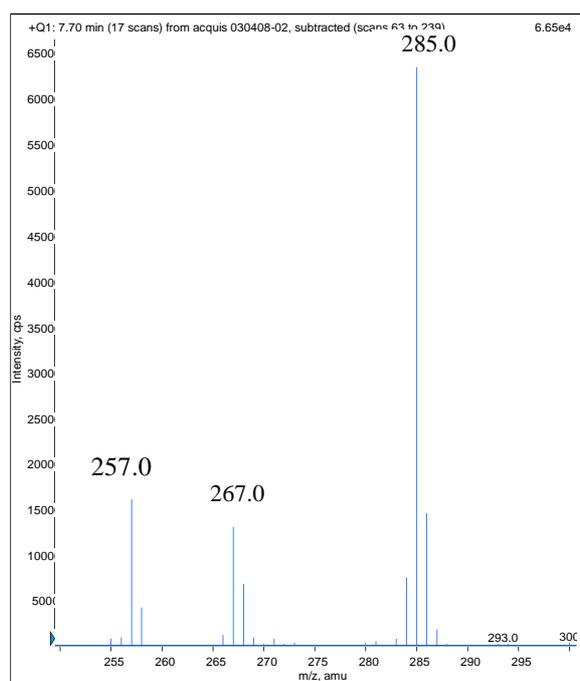


Figure 2.27 : Spectre de masse de P3 (mode positif).

Or les produits hydroxylés pouvant se révéler plus toxiques que les HAP initiaux (*Mallakin et al., 1999*), la formation de tels composés peut représenter un inconvénient majeur à l'utilisation du réactif de Fenton, d'autant plus que nos expériences montrent que P3 ne disparaît pas dans le temps, donc qu'il est relativement réfractaire à l'oxydation par les radicaux hydroxyles. Cependant, il est possible que des concentrations plus élevées en réactif de Fenton permettent d'éliminer ce composé, une étude ayant montré la minéralisation du benzo[a]pyrène (43%) en présence de 3 et 10^{-2} mol.L⁻¹ de H₂O₂ et Fe²⁺ respectivement (*Kelley et al., 1991*). Par ailleurs, les composés hydroxylés étant plus polaires que les HAP initiaux, ils peuvent être également plus facilement biodégradés. Par conséquent, le réactif de Fenton pourrait dans ce cas être envisagé comme pré-traitement avant une étape de biodégradation.

2.4.3.3. Dégradation du fluoranthène seul

La **Figure 2.28** présente la superposition des chromatogrammes obtenus à des temps différents après oxydation par le réactif de Fenton d'une solution de fluoranthène (au temps t_0 et après 5, 15, 45 et 120 min de réaction).

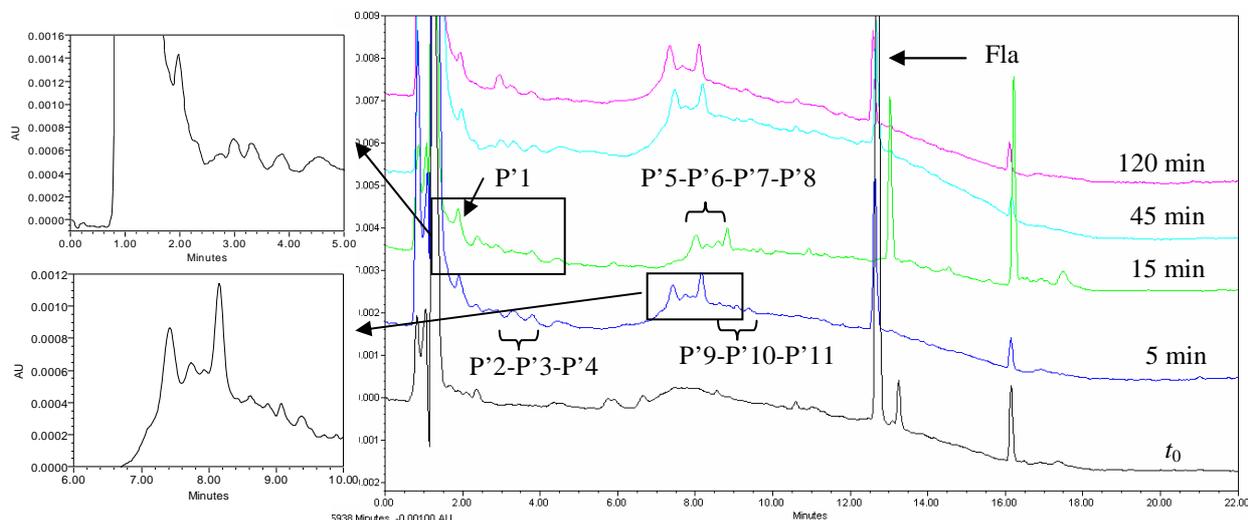


Figure 2.28 : Suivi de la formation des produits d'oxydation du fluoranthène dans le temps en solution aqueuse à pH 3 par HPLC-DAD (détection à 254 nm).

Conditions : [Fla]₀=80 µg.L⁻¹ ; [Fe²⁺]₀=3,1x10⁻⁴ mol.L⁻¹ ; [H₂O₂]₀=3,1x10⁻³ mol.L⁻¹ ; réaction à l'obscurité.

On observe la formation dans le temps de onze produits (notés P'1 à P'11) susceptibles d'être des produits d'oxydation, ces produits n'étant pas détectés au temps t_0 . Au vu des temps de rétention, l'oxydation du fluoranthène par le réactif de Fenton génère des produits de polarité

variable. Aucun produit d'oxydation supplémentaire n'a pu être détecté à une autre longueur d'onde de détection. Les spectres UV de ces produits sont présentés en **annexe XV**. Ils ne correspondent à aucun des spectres des huit standards à disposition.

La **Figure 2.29** présente les cinétiques de formation de ces produits.

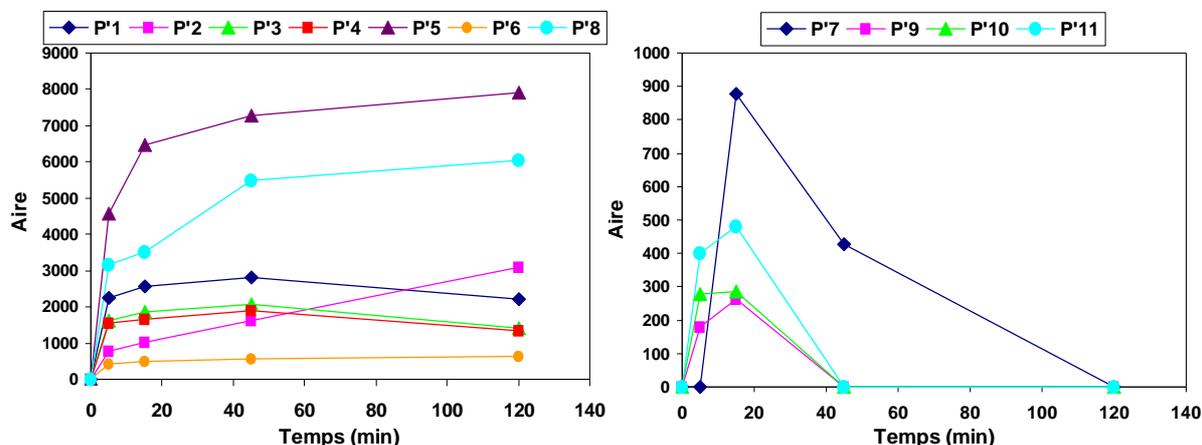


Figure 2.29 : Cinétiques de formation des onze produits d'oxydation du fluoranthène en solution aqueuse à **pH 3**. Conditions : $[Fla]_0=80 \mu\text{g.L}^{-1}$; $[Fe^{2+}]_0=3,1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; $[H_2O_2]_0=3,1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; réaction à l'obscurité.

Excepté P'7, tous les produits d'oxydation sont détectés dès le début de la réaction. Les produits les moins polaires (i.e. P'9, P'10, P'11 et également P'7) disparaissent dans le temps. Ces produits semblent donc plus réactifs que le fluoranthène vis-à-vis des radicaux hydroxyles. Au vu de leurs temps de rétention (égal ou supérieur à celui de la 9-fluorénone et de la 9,10-anthraquinone) et de leurs spectres UV, ces produits sont probablement des composés à 3 ou 4 cycles aromatiques hydroxylés ou cétoniques. Il en est de même pour P'5, P'6 et P'8. P'1 co-élue avec la benzoquinone et l'hydroquinone et, d'après son spectre UV, il doit également contenir un noyau aromatique. P'2, P'3 et P'4 éluent à des temps proches de l'anhydride 1,8-naphtalique, mais avant la 9,10-phénanthrènequinone. Ils doivent donc contenir deux noyaux aromatiques avec un ou des groupement(s) fonctionnel(s) polaire(s) oxygéné(s).

L'analyse de ce même échantillon par HPLC-MS n'a donné aucun résultat concluant, en raison des trop faibles concentrations en produits formés compte tenu de la sensibilité du système.

2.5. Conclusions

L'étude sur les mécanismes réactionnels a montré que l'efficacité de la réaction de Fenton dépendait de nombreux paramètres tels que les concentrations initiales en réactifs et en substrats, le pH de la solution, la température, et la présence de composés organiques ou inorganiques. Les études préliminaires dans l'eau à pH 3 ont montré une nette tendance des HAP à hauts poids moléculaires à s'adsorber sur les parois des récipients, ce qui par la suite, inhibe leur oxydation par les radicaux hydroxyles dans la solution. L'ajout d'un co-solvant permet d'améliorer considérablement leur solubilité dans l'eau. L'utilisation d'un surfactant non ionique tel que le Brij-35 est préférée à un solvant organique car le surfactant entre moins en compétition avec les HAP pour les radicaux OH^\bullet . Par ailleurs, nous avons observé une dégradation sélective des trois HAP puisque le benzo[a]pyrène est très rapidement dégradé par rapport aux deux autres HAP. Cette différence de réactivité peut être due à leur différence de structure, le fluoranthène et le benzo[b]fluoranthène étant des HAP « non alternants ».

Enfin, trois et onze produits d'oxydation ont pu être détectés à l'état de traces pour le benzo[a]pyrène et le fluoranthène respectivement. Cependant, aucun d'entre eux n'a pu être identifié.

Chapitre 3.

Application du réactif de Fenton à des boues résiduaires contaminées par les HAP

3.1. Introduction et objectifs de l'étude

Le principal objectif de cette étude est de réhabiliter des boues résiduelles contaminées par des HAP grâce à un procédé d'oxydation avancée, le réactif de Fenton. Quelques études ont déjà montré que ce procédé était relativement efficace pour réhabiliter des sols fortement contaminés par les HAP. Nous avons donc recherché des conditions permettant l'oxydation des HAP de la boue en produits éventuellement moins toxiques et plus biodégradables que les composés parents, le but étant de réduire la toxicité globale de la boue et d'augmenter sa biodégradabilité. D'autre part, le radical hydroxyle généré par le réactif de Fenton peut dégrader la matière organique présente dans la boue car c'est un oxydant puissant et peu sélectif, ce qui peut conduire au final à la réduction du volume total des boues.

Dans un premier temps, nous allons exposer les mécanismes d'oxydation par le réactif de Fenton qui ont été proposés pour les polluants organiques présents dans des matrices solides contaminées. Puis, nous détaillerons le matériel et les méthodes utilisés. Ensuite, après une étude préalable sur la désorption des HAP de la boue, nous présenterons les résultats obtenus après application du réactif de Fenton à des suspensions de boues, avec ou sans ajout de fer(II).

3.2. Mécanismes d'oxydation par le réactif de Fenton de matrices solides contaminées

Un problème majeur dans le traitement de matrices solides contaminées est la forte adsorption des contaminants hydrophobes et la présence de phases liquides non aqueuses. Or les concentrations diluées de peroxyde d'hydrogène généralement utilisées dans les procédés de Fenton classiques ne sont pas suffisantes pour oxyder les contaminants organiques qui ne sont pas en solution aqueuse (*Sedlak et Andren, 1994 ; Watts et al., 1993*). Il est donc nécessaire de trouver d'autres conditions de mise en œuvre de cet AOP.

Des études ont montré, d'une part que l'ajout d'un large excès de H_2O_2 ($>0,3 \text{ mol.L}^{-1}$) améliorait considérablement l'oxydation de contaminants adsorbés et contenus dans des phases liquides non aqueuses (*Gates et Siegrist, 1995 ; Watts et Stanton, 1999*), et d'autre part que la réaction du peroxyde d'hydrogène avec le fer minéral naturellement présent dans des sols, bien que plus lente, était plus efficace que celle avec le fer soluble en solution, les espèces réactives étant formées à proximité du contaminant adsorbé (*Watts et al., 1993*).

L'application du réactif de Fenton à une matrice solide met donc en jeu un certain nombre de mécanismes réactionnels très complexes. Cependant, on peut différencier deux types de conditions expérimentales : soit le réactif de Fenton est ajouté avec un large excès en H_2O_2 et en fer(II), soit seul le peroxyde d'hydrogène en excès est ajouté, auquel cas la réaction sera uniquement initiée par le fer naturellement présent dans la matrice sous forme d'oxydes de fer.

Le schéma ci-dessous (**Figure 3.1**) résume les différentes interactions et réactions qui peuvent avoir lieu dans une suspension aqueuse de boue après ajout de peroxyde d'hydrogène en large excès, avec ou sans ajout de fer(II).

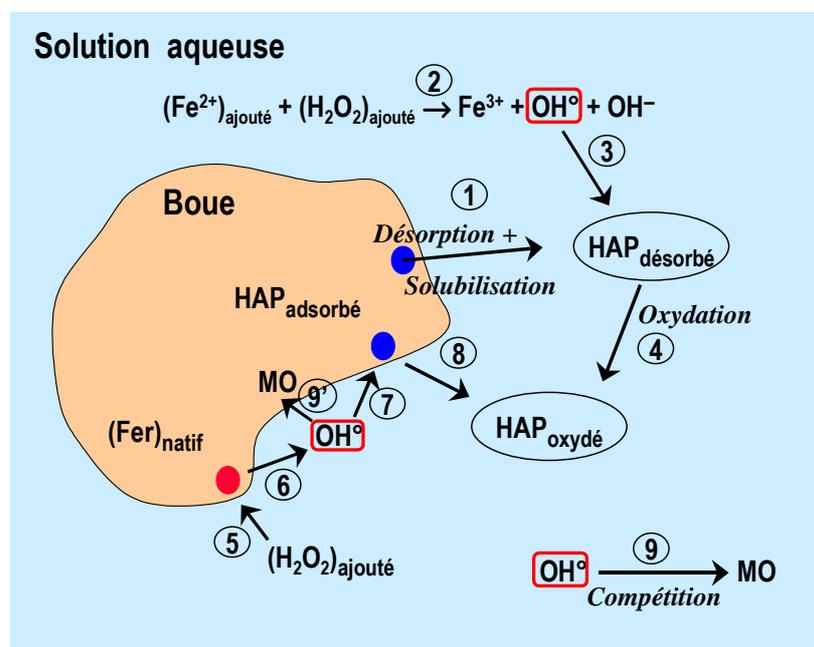


Figure 3.1 : Interactions et réactions possibles après application du réactif de Fenton, avec ou sans ajout de fer(II), à une suspension aqueuse de boue.

- 1 : désorption et solubilisation des HAP présents dans la boue
- 2 : génération des radicaux hydroxyles en solution par la réaction de Fenton entre le fer(II) ajouté et H_2O_2
- 3 : réaction des radicaux avec les molécules de HAP désorbés
- 4 : formation de produits d'oxydation des HAP en solution
- 5 : réaction du H_2O_2 ajouté avec le fer contenu dans la boue
- 6 : génération de radicaux hydroxyles par la réaction 5
- 7 : réaction du radical OH^{\bullet} formé avec des molécules de HAP adsorbés
- 8 : formation de produits d'oxydation des HAP suite à la réaction 7
- 9 : consommation des radicaux OH^{\bullet} par la matière organique (MO) de la boue dissoute
- 9' : consommation des radicaux OH^{\bullet} par la matière organique de la boue.

Si le peroxyde d'hydrogène et le fer(II) sont ajoutés en large excès à la suspension de boue, il y aura formation de radicaux hydroxyles dans la phase aqueuse (réaction 2). Par conséquent,

les HAP naturellement présents dans la boue devront tout d'abord être préalablement désorbés puis solubilisés dans la phase aqueuse (réaction 1) pour pouvoir être oxydés par les OH^\bullet générés en solution (réactions 3 et 4). Il peut également se produire, dans la phase aqueuse, les principales réactions en l'absence (réactions A) et en présence de substrats (réactions B) citées dans le **chapitre 2**. D'autre part, la boue d'Achères utilisée dans nos expériences contenant une teneur en fer total de 90 mg.g^{-1} de boue, la réaction de Fenton peut aussi être initiée à la surface du solide par la réaction du peroxyde d'hydrogène ajouté avec le fer naturellement présent dans la boue (réaction 5) pour générer le radical OH^\bullet (réaction 6) qui, par la suite, pourra oxyder les HAP adsorbés sur la matrice (réaction 7 et 8). Par contre, si seul le peroxyde d'hydrogène est ajouté à la suspension de boue, alors la réaction de Fenton ne pourra être initiée que par le fer naturellement présent dans la boue à la surface du solide. Dans les deux cas, il peut y avoir consommation des radicaux hydroxyles par la matière organique dissoute (réaction 9) ou par la matière en surface (réaction 9').

De nombreuses études ont mis en évidence le rôle primordial des réactions à la surface des sols et des oxydes de métaux dans l'oxydation des contaminants organiques. Tyre et al. (1991) ont observé l'oxydation de quatre composés bioréfractaires par le peroxyde d'hydrogène dans des sols sans ajout de fer soluble. Ils en ont conclu que la décomposition du peroxyde d'hydrogène était initiée par les minéraux de fer naturellement présents dans ces sols. Ils ont également observé une efficacité variable pour différents minéraux de fer utilisés. En effet, le pentachlorophénol est dégradé en présence d'hématite et de magnétite, mais pas en présence de ferrihydrite. Des résultats similaires ont été obtenus par d'autres chercheurs. Ainsi, Valentine et Wang (1998) ont montré que la réaction de Fenton ne pouvait pas être catalysée par la ferrihydrite. Quant à Watts et ses collaborateurs (1999b), ils ont montré que la vitesse de dégradation du pentachlorophénol était plus élevée en présence de magnétite qui contient du fer(II) et du fer(III), qu'en présence de goethite et d'hématite qui ne contiennent que du fer(III). Les expériences de Barbeni et al. (1987) confirment ces résultats puisqu'ils ont montré qu'un mélange de fer(II) et de fer(III) solubles oxydait plus rapidement les chlorophénols en solution aqueuse que le fer(III) seul.

De nombreux mécanismes ont été proposés pour expliquer la décomposition du peroxyde d'hydrogène et l'oxydation de composés organiques dans l'eau en présence d'oxydes de métaux. La réaction du peroxyde d'hydrogène avec les métaux et les oxydes de métaux est généralement décrite par le mécanisme de Haber-Weiss modifié (*Kitajima et al., 1978*) qui inclut les réactions homogènes et hétérogènes. Cette description est basée sur les réactions de

transfert d'électrons en présence de métaux qui conduisent à la formation de radicaux hydroxyles OH^\bullet , de radicaux perhydroxyles (HO_2^\bullet) et de radicaux anions superoxydes ($\text{O}_2^{\bullet-}$). Miller et Valentine (1999) ont examiné le rôle à pH neutre de ces intermédiaires radicalaires - produits lors de la décomposition du peroxyde d'hydrogène catalysée par la surface de différents sables naturellement recouverts d'oxydes de métaux-, dans l'oxydation du phénol et de la quinoline. Ils ont établi qu'il fallait tenir compte de trois phénomènes pour décrire le mécanisme d'oxydation de ces contaminants à pH neutre : (a) la décomposition de H_2O_2 et la dégradation du contaminant sont fonctions de la concentration en matrice solide; (b) l'anion superoxyde joue un rôle dans la dégradation du contaminant ; et (c) la dégradation du contaminant a lieu via la réaction avec OH^\bullet . Ces observations sont corroborées par l'étude réalisée par Lin et Gurol (1998) sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène catalysée par la goethite. La goethite, qui a une très faible solubilité dans l'eau, est l'oxyde de fer cristallin le plus abondant dans la nature. Lin et Gurol ont observé que la décomposition du peroxyde d'hydrogène dépendait de la concentration en oxydes de fer mais pas de la taille des particules. Ils ont également émis l'hypothèse que les réactions intrinsèques à la surface de l'oxyde constituaient l'étape limitante du processus. Le fait que la taille des particules n'ait pas d'effet confirme cette hypothèse puisque les vitesses de diffusion interne et externe sont généralement inversement proportionnelles à la taille des particules. La constante de vitesse de décomposition du peroxyde d'hydrogène par des particules de goethite est de $0,031 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ à pH 7 et en l'absence de toute espèce chimique inorganique ou organique. Le modèle décrit par Lin et Gurol (1998) est résumé dans le **Tableau 3.1**.

Il repose sur une série de réactions en chaîne, similaires à celles observées lors de la décomposition du peroxyde d'hydrogène par le fer(III) en solution aqueuse (voir **chapitre 2**). Ainsi, la réaction est initiée par la formation d'un complexe précurseur entre le peroxyde d'hydrogène et l'oxyde de fer(III) en surface (réaction C1), suivie de la réaction C2. Ces deux réactions consécutives représentent l'étape limitante dans le processus global (*Kitajima et al., 1978*). Après dissociation (réaction C3), le radical perhydroxyle HO_2^\bullet , espèce très réactive, va réagir immédiatement avec d'autres composés. Par conséquent, la réaction inverse de C3 peut être supposée négligeable. Puis le fer(II) peut réagir, soit avec le peroxyde d'hydrogène pour donner un radical hydroxyle (réaction C4), qui par la suite pourra oxyder une molécule de contaminant adsorbée (réaction C5), soit avec O_2 selon la réaction C6. Xue et Traina (1996) ont rapporté que le fer(II) à la surface des particules de goethite avait un potentiel rédox et des constantes de vitesse similaires à l'ion $\text{Fe}(\text{OH})^+$ en solution. Les constantes de vitesse de

Fe(OH)⁺ avec H₂O₂ et O₂ ont été déterminées expérimentalement et sont de l'ordre de 1,9 x 10⁶ mol⁻¹.L.s⁻¹ et 20-40 mol⁻¹.L.s⁻¹, respectivement. Par conséquent, la réaction du fer(II) en surface avec O₂ est négligeable. Par contre, sa réaction avec le peroxyde d'hydrogène est relativement rapide comparée à la réaction de l'ion Fe²⁺ avec H₂O₂ en solution (k_{A1}=55-76 mol⁻¹.L.s⁻¹).

Tableau 3.1 : Mécanisme proposé par Lin et Gurol (1998) pour la décomposition du peroxyde d'hydrogène et l'oxydation de contaminants en présence de particules d'oxyde de fer(III).

N°	Réactions
C1	$\equiv Fe^{III} - OH + H_2O_2 \Leftrightarrow \equiv Fe^{III} - OH, (H_2O_2)_s$
C2	$\equiv Fe^{III} - OH, (H_2O_2)_s \Leftrightarrow (\equiv Fe^{II} HO_2^\bullet) + H_2O$
C3	$(\equiv Fe^{II} HO_2^\bullet) \Leftrightarrow \equiv Fe^{II} + HO_2^\bullet$
C4	$\equiv Fe^{II} + H_2O_2 \rightarrow \equiv Fe^{III} - OH + OH^\bullet + H_2O$
C5	$OH^\bullet + (Contaminant)_s \rightarrow \text{Produits}$
C6	$\equiv Fe^{II} + O_2 + H_2O \rightarrow \equiv Fe^{III} - OH + HO_2^\bullet$
C7	$HO_2^\bullet \Leftrightarrow H^+ + O_2^{\bullet-}$
C8	$\equiv Fe^{III} - OH + HO_2^\bullet \rightarrow \equiv Fe^{II} + H_2O + O_2$
C9	$\equiv Fe^{III} - OH + O_2^{\bullet-} \rightarrow \equiv Fe^{II} + OH^- + O_2$
C10	$\equiv Fe^{III} - OH, (H_2O_2)_s + HO_2^\bullet \rightarrow \equiv Fe^{III} - OH + H_2O + OH^\bullet + O_2$
C11	$\equiv Fe^{III} - OH, (H_2O_2)_s + O_2^{\bullet-} \rightarrow \equiv Fe^{III} - OH + OH^- + OH^\bullet + O_2$
C12	$HO_2^\bullet + HO_2^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2 \xleftarrow{\equiv Fe^{III} - OH} \rightarrow \equiv Fe^{III} - OH, (H_2O_2)_s$
C13	$OH^\bullet + \equiv Fe^{II} \rightarrow \equiv Fe^{III} - OH$
C14	$OH^\bullet + \equiv Fe^{III} - OH, (H_2O_2)_s \rightarrow \equiv Fe^{III} - OH + HO_2^\bullet + H_2O$
C15	$OH^\bullet + HO_2^\bullet \rightarrow H_2O + O_2$
C16	$OH^\bullet + O_2^{\bullet-} \rightarrow OH^- + O_2$
C17	$OH^\bullet + MO \rightarrow \text{Produits}$

(H₂O₂)_s représentant le peroxyde d'hydrogène adsorbé à la surface de l'oxyde.

Les radicaux HO₂[•]/O₂^{•-} formés peuvent réagir avec les sites de fer(III) à la surface de l'oxyde pour les réduire en fer(II) (réactions C8 et C9). D'autre part, ils peuvent également réagir avec les molécules de peroxyde d'hydrogène complexées à la surface de l'oxyde de fer pour régénérer les radicaux hydroxyles (réactions C10 et C11). Le pKa de la réaction C7 étant de 4,8, le radical anion superoxyde O₂^{•-} sera la forme prédominante à pH 7, et joue un rôle essentiel dans la dégradation du contaminant, comme observé par Miller et Valentine (1999). Cependant, il ne réagit pas directement avec les contaminants car les produits de dégradation observés sont représentatifs de réactions avec les radicaux hydroxyles (réaction C5). Par

conséquent, la participation du radical anion superoxyde doit être liée à son caractère réducteur qui permet de générer le fer(II) et le radical hydroxyle par les réactions C9 et C11. Enfin, les radicaux hydroxyles peuvent être consommés par des réactions de compétition (réactions C13 à C16) et par la matière organique (réaction C17).

Les radicaux $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$ et OH^\bullet étant extrêmement réactifs, il est fort probable qu'ils réagissent avec H_2O_2 ou d'autres espèces à la surface de la matrice avant de pouvoir diffuser dans la phase aqueuse. Par conséquent, s'il n'y a pas d'ajout de fer à la suspension, les réactions des radicaux OH^\bullet avec les substrats seront vraisemblablement négligeables en phase aqueuse. Par ailleurs, Lin et Gurol (1998) ont également mis en évidence que le peroxyde d'hydrogène n'affectait pas la réactivité de la surface et la structure des particules de goéthite dans les conditions de l'étude. Ce phénomène est important puisqu'il permet de confirmer le rôle de catalyseur des oxydes de fer. La régénération des sites de fer(III) de l'oxyde est sûrement due aux réactions C4, C10, C11, C13 et C14 (la réaction C6 étant négligeable).

Des oxydes de métaux autres que ceux du fer peuvent catalyser la réaction de Fenton. En effet, de nombreux auteurs ont rapporté une augmentation de la vitesse de décomposition du peroxyde d'hydrogène avec l'augmentation de la concentration en oxydes de manganèse naturellement présents dans des sols (*Miller et Valentine, 1995a, 1995b et 1999*). Des différences ont également été observées pour des sables, probablement dues à des différences d'activité catalytique liées aux caractéristiques des phases minérales spécifiques à chaque sable, c'est-à-dire à des formes distinctes du fer et du manganèse. Le sable contenant la masse en fer et en manganèse la plus élevée montre le meilleur effet catalytique sur la décomposition de H_2O_2 .

Le modèle proposé est une représentation simplifiée d'un système très complexe. En effet, l'adsorption des composés hydrophobes sur la matière organique naturelle joue un rôle majeur dans l'inhibition de la dégradation de ces composés par le réactif de Fenton. Des altérations physiques et chimiques peuvent modifier la réactivité d'un polluant après adsorption. Par exemple, un polluant se trouvant à l'intérieur d'une particule peut être physiquement isolé des réactifs présents en solution. De plus, les constantes de vitesse de réaction ainsi que les mécanismes réactionnels peuvent être modifiés en raison du partage du polluant entre des microenvironnements distincts. Certaines études ont montré que les HAP, en raison de leur caractère hydrophobe, se partageaient préférentiellement entre des microenvironnements hydrophobes, y compris les sites hydrophobes de matière organique naturelle telle que les acides fulviques et humiques (*Chin et al., 1997 ; Herbert et al., 1993 ; García Pinto et al.,*

1994). Lindsey et Tarr (2000c) ont montré que la réaction de OH^\bullet avec des constituants de la matrice diminuait l'efficacité de la dégradation et que la fixation du fer par la matière organique naturelle pouvait modifier la constante de vitesse de la réaction de Fenton (réaction 1) ou modifier la vitesse de formation du radical hydroxyle en agissant sur le cycle rédox du fer. Ces mêmes auteurs (2000a et 2000b) ont montré que la dégradation du fluorène, phénanthrène et pyrène était inhibée en présence d'acides fulviques et humiques dissous. Ayant émis l'hypothèse que, sous leurs conditions expérimentales, les acides fulviques et humiques ne modifiaient pas considérablement la concentration en OH^\bullet en le consommant, ils ont montré que la fixation des HAP sur ces acides jouait un rôle important dans la variation des constantes de vitesse apparentes. Mais, parce que le degré de fixation du composé n'est pas suffisant pour expliquer la diminution de la constante de vitesse apparente, il est probable que la fixation du fer sur les sites hydrophiles des acides fulviques et humiques participent également à la séquestration de OH^\bullet loin des composés aromatiques. En d'autres termes, le radical hydroxyle formé sur un site hydrophile distant du site hydrophobe sur lequel est adsorbé le HAP peut être consommé par d'autres composés avant d'avoir pu diffuser jusqu'au polluant. D'autres études ont confirmé que les acides humiques et fulviques étaient capables de fixer les métaux et décrivent le rôle de ces substances dans la formation de OH^\bullet via la réaction fer-peroxyde d'hydrogène (Voelker et Sulzberger, 1996 ; Voelker et al., 1997).

3.3. Matériel et méthodes

3.3.1. Les matrices solides étudiées

3.3.1.1. Origines et caractéristiques

La boue étudiée provient de la station d'épuration urbaine d'Achères dans la région Parisienne. Les échantillons de boue ont été prélevés directement en fin de traitement. Ce sont donc des boues sèches ayant subi un traitement d'épaississement, un conditionnement thermique et une déshydratation, permettant leur valorisation comme fertilisant dans l'agriculture. Le schéma de traitement de la boue est présenté sur la **Figure II.2 en annexe II**. L'échantillon de sol provient de la ferme des Hautes Bordes à Pierrelaye (78), commune située près d'Achères. Ce sol agricole a reçu pendant plusieurs dizaines d'années des eaux usées partiellement traitées, issues de la station d'Achères, comme eaux d'irrigation. L'échantillon a été prélevé en haut d'une pente, en face de la sortie d'une canalisation, peu de

temps après le labour dans la couche travaillée (0-30 cm de profondeur), donc dans un horizon assez homogène. Il est constitué d'un mélange de cinq prélèvements élémentaires sur une zone d'environ 100 m².

Le sédiment étudié provient de la « Ria de Aveiro », une lagune située sur la zone littorale de la région centre du Portugal. Cette zone est polluée depuis de nombreuses années par différentes industries (céramiques, métallurgies, textiles, transformation alimentaire et production de pâtes à papiers). Récemment est venue s'ajouter dans cette région (près d'Estarreja) une zone industrielle essentiellement constituée d'industries chimiques, qui constitue la principale source de pollution de la « Ria de Aveiro ». Les effluents rejetés contiennent des polluants d'origine organique (effluents des usines de pâtes à papiers), chimique (complexe industriel de Estarreja) et microbiologique (rejets d'eaux résiduelles urbaines) (Reis, 1993). La **Figure XVI.1** en **annexe XVI** présente la localisation et la distribution spatiale de la « Ria de Aveiro ». Les échantillons de sédiments ont été prélevés au « Largo do Laranjo » (Estarreja, Portugal), sur le site n°3 à une profondeur de 15-16 cm.

Le **Tableau 3.2** résume les différentes caractéristiques des trois matrices étudiées.

Tableau 3.2 : Caractéristiques des matrices étudiées.

Caractéristiques	Boue d'Achères	Sol de Pierrelaye	Sédiment d'Aveiro
Fla (mg.kg ⁻¹)	1,2	0,107	0,017
BbF (mg.kg ⁻¹)	0,43	0,064	0,123
BaP (mg.kg ⁻¹)	0,31	0,051	0,003
Carbone organique (%)	20,8	1,7	n.d.
Matière organique (%)	36,1	3	10,4
Fer total (mg.g ⁻¹)	94	n.d.	30
pH	8,8	7,1	4,4
Type ou nature	n.d.	Sable fin 70% Limon 17%	Sable

n.d. : non déterminé.

3.3.1.2. Pré-traitement des échantillons

Après réception au laboratoire, les échantillons de boue ont été congelés pour permettre leur conservation à long terme. Quand nécessaire, une grande quantité de boue (100 g environ) est prélevée, puis séchée 72 h à 40°C à l'étuve. Cette température est la température maximale recommandée pour ne pas avoir de pertes de HAP par volatilisation (Berset et al., 1999). La

boue est ensuite broyée au mortier et les particules supérieures à 2 mm sont éliminées par tamisage.

Après réception, le sol et le sédiment préalablement séchés sont directement broyés au mortier et les particules supérieures à 2 mm éliminées par tamisage.

Tous les échantillons sont conservés dans un récipient en polypropylène, à l'obscurité et à température ambiante jusqu'à leur utilisation.

3.3.2. Mode opératoire

Les caractéristiques des produits, réactifs et solvants utilisés pour l'étude, ainsi que la procédure de nettoyage des récipients et la préparation des différentes solutions communes aux deux séries d'étude (**chapitres 2 et 3**) figurent en **annexe IX**. Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante, dans des flacons opaques en Téflon de 50 mL. Deux répétitions sont réalisées pour chaque expérience et leur répétabilité est estimée par le coefficient de variation relatif (RSD en % : *relative standard deviation*).

3.3.2.1. Préparation des milieux réactionnels

3.3.2.1.1. Préparation de la matrice solide

Dans un flacon en Téflon, on pèse 2 g de matrice sèche. Pour les expériences avec la matrice dopée, 80 µL de chaque standard de HAP à 10 mg.L⁻¹ dans l'acétonitrile sont ajoutés à la surface de la matrice en prenant soin de ne pas en mettre sur les parois du flacon. La matrice dopée n'est pas mélangée pour éviter l'adsorption des HAP fraîchement ajoutés sur les parois du flacon et/ou sur la spatule.

3.3.2.1.2. Etude de la désorption des HAP de la matrice solide

Un volume donné (20 mL) de solution (éthanol, eau milli-Q sans modification du pH ou à pH 3, ou solution de Brij-35 à 10⁻³ ou 10⁻² mol.L⁻¹ à pH 3) est ensuite immédiatement introduit dans le flacon contenant la matrice sèche. Puis le milieu réactionnel est agité à l'aide d'un agitateur à retournement (REAX2) à 6 000 tour.min⁻¹. Au bout d'un temps donné (entre 30 min et 2 jours pour la désorption dans l'éthanol ; 24 h pour la désorption dans l'eau milli-Q sans modification du pH ; 5 jours pour la désorption dans l'eau ou une solution de Brij-35 à pH 3), la suspension de matrice solide est transvasée dans un tube à centrifuger en Téflon de 30 mL pour un traitement ultérieur.

3.3.2.1.3. Application du réactif de Fenton à des suspensions aqueuses de boue en présence d'un surfactant

Un volume donné (20 mL) de solution aqueuse de Brij-35 à 10^{-3} ou 10^{-2} mol.L⁻¹ à pH 3 est immédiatement introduit dans le flacon contenant la boue sèche. Puis le milieu réactionnel est agité par retournement à 6 000 tour.min⁻¹. Pour certaines expériences, le réactif de Fenton est ajouté après 3 jours d'agitation (concentrations finales d'ions ferreux de 3×10^{-4} ou 10^{-3} mol.L⁻¹ et de peroxyde d'hydrogène de 3×10^{-3} ou 0,3 mol.L⁻¹), et pour d'autres après seulement 3 h d'agitation (concentrations finales d'ions ferreux de 10^{-2} mol.L⁻¹ et de peroxyde d'hydrogène de 0,3 mol.L⁻¹). La solution d'ions ferreux est ajoutée en premier, suivie de la solution de peroxyde d'hydrogène après 3 min d'agitation. Les suspensions sont agitées au total pendant 5 jours. Puis elles sont transvasées dans des tubes à centrifuger en Téflon de 30 mL pour un traitement ultérieur.

3.3.2.1.4. Application du réactif de Fenton à des suspensions aqueuses de boue, sol ou sédiment

Un volume donné (10 mL) d'eau milli-Q est immédiatement introduit dans le flacon contenant la matrice sèche, sans modification du pH. Puis le milieu réactionnel est agité avec un barreau aimanté (flacon ouvert). Après 7 min d'agitation environ, une solution d'ions ferreux est ajoutée (concentration finale de 10^{-2} mol.L⁻¹). Puis, après 3 min d'agitation, 4 x 2,5 mL de peroxyde d'hydrogène à 30% sont ajoutés, par intervalles de 30 min, flacon ouvert. En effet, dans un premier temps, nous avons réalisé une expérience avec du peroxyde d'hydrogène à 15 mol.L⁻¹. Après ajout lent de H₂O₂ (sur 1 h, flacon ouvert), nous avons mis les flacons à agiter par retournement. Or, les flacons ont explosé probablement en raison d'une surpression du fait de dégagements gazeux lors de l'oxydation. Par conséquent, pour des concentrations élevées en H₂O₂, nous avons décidé de réaliser les expériences flacon ouvert. Le bouchon est posé sur le flacon après 4 h d'agitation pour éviter l'évaporation de la solution. Au bout de 24 h d'agitation, la suspension est transvasée dans un tube à centrifuger en Téflon de 30 mL pour un traitement ultérieur.

3.3.2.2. Traitement des suspensions

Quelle que soit l'expérience, les principales étapes du traitement des suspensions sont les mêmes. La **Figure 3.2** présente le schéma récapitulatif de ces étapes, et celles-ci sont détaillées ensuite.

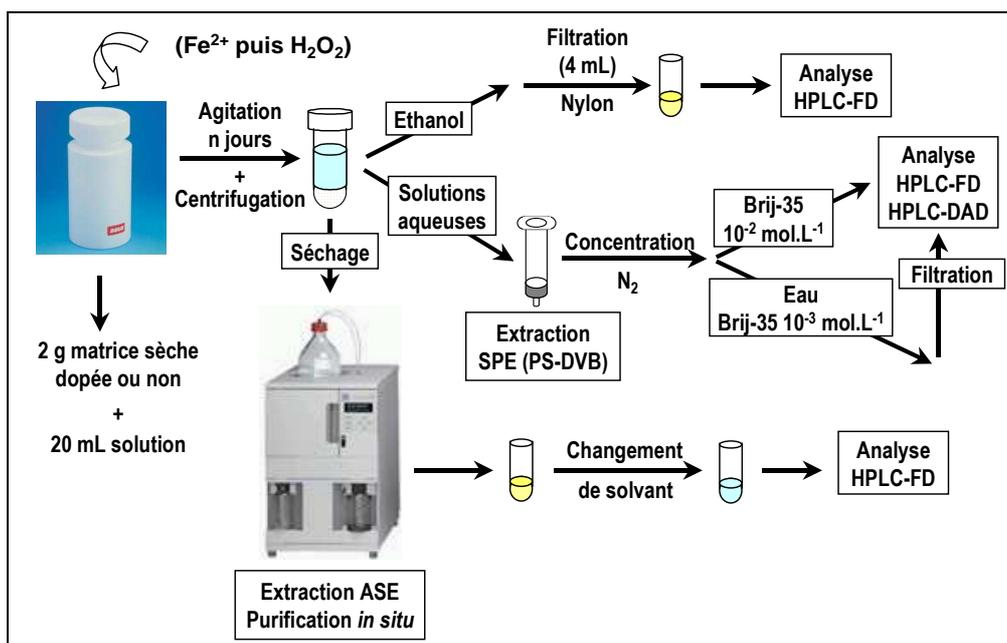


Figure 3.2 : Schéma récapitulatif des différentes étapes de traitement des suspensions de matrice solide.

3.3.2.3. Séparation surnageant / matrice

Lorsque la suspension est transvasée dans un tube à centrifuger en Téflon de 30 mL, le flacon initial en Téflon est rincé avec 3 x 1 mL de la solution utilisée pour l'expérience, afin de minimiser les pertes. Après centrifugation (15 min, 5000 tours.min⁻¹, 15°C), le surnageant est récupéré dans un flacon en Téflon propre à l'aide de micropipettes afin d'évaluer le volume prélevé.

3.3.2.4. Traitement des surnageants

Le traitement des solutions obtenues après centrifugation varie en fonction de la nature des solutions.

3.3.2.4.1. Surnageants éthanoliques

Les surnageants éthanoliques (4 mL) sont filtrés sur des filtres en nylon (25 mm, 0,45 µm, CIL Cluzeau) et directement analysés par HPLC-FD. Les rendements de récupération des trois HAP à différentes concentrations dans l'éthanol (25, 50, 100, 150 et 200 µg.L⁻¹) après filtration ont été estimés afin de réaliser une courbe d'étalonnage.

3.3.2.4.2. *Surnageants aqueux*

Pour les solutions aqueuses, un pré-traitement par SPE a été réalisé afin de concentrer l'extrait. Dans le cas des solutions aqueuses (à pH 3 ou sans modification du pH), du méthanol (4 mL) est immédiatement ajouté à la solution pour éviter l'adsorption des HAP sur les parois du récipient, et la solution est agitée jusqu'à son passage sur la cartouche de SPE. Par contre, les solutions de Brij-35 à 10^{-3} et 10^{-2} mol.L⁻¹ sont directement extraites par SPE, puisque nous avons pu constater qu'une concentration en Brij-35 de 10^{-5} mol.L⁻¹ était suffisante pour minimiser les phénomènes d'adsorption dans ces conditions (voir **chapitre 2**). L'extraction est effectuée sur des cartouches de copolymère styrène-divinylbenzène (PS-DVB) (Bond Elut PPL, 0,2 g, 3 mL, Varian). La cartouche est conditionnée (débit < 1 mL.min⁻¹) avec 2 x 2,5 mL d'un mélange méthanol/tétrahydrofurane 10/90 (v/v), suivi de 2 x 2,5 mL de méthanol, et enfin de 2 x 2,5 mL d'eau milli-Q (acidifiée à pH 3 si l'expérience à été réalisée à pH 3, ou non acidifiée si l'expérience à été réalisée sans modification du pH). Puis l'échantillon est percolé au travers de la cartouche (à 1 mL.min⁻¹). Des études préliminaires ayant montré une adsorption irréversible des HAP si la cartouche est séchée après passage de l'échantillon, aucune étape de séchage n'a été réalisée. Les HAP sont donc élués directement avec deux fractions de 5 mL (3 mL + 2 mL) d'un mélange méthanol/tétrahydrofurane 10/90 (v/v). Chacune de ces fractions est ensuite concentrée sous courant d'azote jusqu'à 1 mL (volume déterminé par pesée). Pour les expériences réalisées en présence de Brij-35 à 10^{-2} mol.L⁻¹, les extraits obtenus après concentration sont directement analysés par HPLC-FD et HPLC-DAD. Pour les expériences réalisées dans l'eau ou en présence de Brij-35 à 10^{-3} mol.L⁻¹, les extraits sont préalablement filtrés (filtres en nylon, 13 mm, 0,45 µm, CIL Cluzeau) en raison de la présence de particules avant leur analyse par HPLC-FD et HPLC-DAD.

Afin de quantifier la quantité de HAP présents dans les surnageants, nous avons préalablement estimé les rendements de récupération des trois HAP après SPE de solutions (20 mL) d'eau milli-Q à pH 3 (contenant 16,7% de méthanol), et de Brij-35 à 10^{-3} et 10^{-2} mol.L⁻¹, dopées avec 40 µg.L⁻¹ des trois HAP. La **Figure 3.3** montre les rendements de récupération que nous avons obtenus dans ces conditions après l'étape de SPE.

Pour les solutions d'eau milli-Q contenant 16,7% de méthanol, 93% environ du fluoranthène sont récupérés mais seulement 67 et 63% du benzo[b]fluoranthène et du benzo[a]pyrène respectivement après SPE. Comme nous l'avons observé dans le **chapitre 2**, ces pertes sont

dues à une forte adsorption des HAP à haut poids moléculaire sur le copolymère de styrène-divinylbenzène.

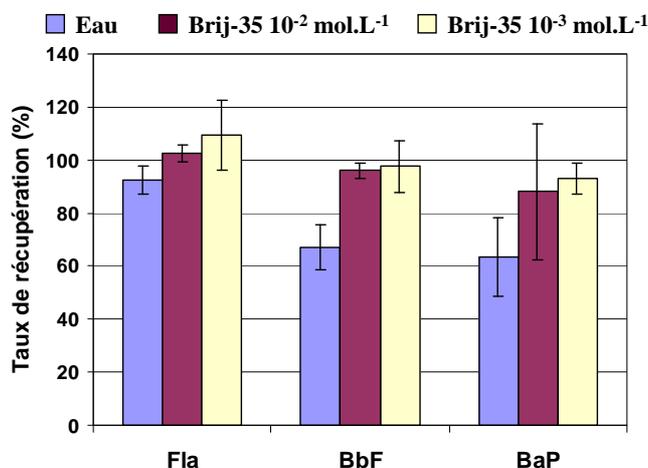


Figure 3.3 : Estimation des rendements de récupération (%) des trois HAP dans l'eau à pH 3 avec 16,7% de méthanol et dans des solutions de Brij-35 à 10⁻³ et 10⁻² mol.L⁻¹ à pH 3 après extraction sur phase solide (n=3, IC à 95%). Conditions : 20 mL de solution ; 40 µg.L⁻¹ de chaque HAP.

La présence de Brij-35 à 10⁻³ ou 10⁻² mol.L⁻¹ permet d'améliorer considérablement les rendements de récupération de ces deux HAP. En effet, la presque totalité du benzo[b]fluoranthène est récupérée (95 à 98%) et 88 à 93% du benzo[a]pyrène. Ceci est probablement dû à une plus faible interaction entre les HAP et la phase solide en raison de l'adsorption des molécules de surfactant sur cette dernière. Mais nos résultats sont en désaccord avec ceux obtenus par El Harrak et al. (1996) qui observent des rendements de récupération des trois HAP (C₀=0,5 µg.L⁻¹) plus faibles après SPE sur PS-DVB en présence de Brij-35 à 10⁻⁴ mol.L⁻¹.

Nous avons également déterminé le rendement de récupération des trois HAP à 100 µg.L⁻¹ dans 1 mL d'un mélange méthanol/tétrahydrofurane 10/90 (v/v) après filtration sur filtre de nylon, afin d'estimer la perte en HAP due à cette étape. On obtient des rendements de récupération satisfaisants puisque l'on récupère 92,8% du fluoranthène initial, 91,4% du benzo[b]fluoranthène, et 94,8% du benzo[a]pyrène. Les résultats sont répétables avec des valeurs de RSD inférieures à 4%.

3.3.2.5. Traitement des matrices solides

Les tubes à centrifuger contenant la matrice sont placés dans une étuve (40°C, 24 h) avant que les culots ne soient récupérés et homogénéisés dans des cristallisoirs. Puis la matrice est à

nouveau séchée à l'étuve (40°C, 24 h). Les HAP sont ensuite extraits par solvant, soit sous champ micro-ondes, soit à haute température et sous pression. Les conditions d'extraction ont été optimisées dans un premier temps, avant de comparer ensuite les résultats obtenus selon les techniques mises en œuvre.

3.3.2.5.1. Extraction sous champ micro-ondes

Seuls des échantillons de boue ont été extraits par cette technique (en effet, l'appareillage étant tombé en panne en cours d'étude, nous avons dû mettre en œuvre une autre technique par la suite). Les conditions d'extraction ont été optimisées en faisant varier les paramètres suivants : la puissance, le temps et le volume du solvant d'extraction pour un gramme de boue sèche. Pour cela, un plan d'expériences factoriel complet 2^3 a été mis en œuvre. Les meilleurs rendements ont été obtenus pour l'extraction de 1 g de boue sèche avec 30 mL d'un mélange hexane/acétone 50/50 (v/v) pendant 10 min à une puissance de 30 W. Le mode opératoire détaillé figure en **annexe XVII**. Les extraits sont ensuite filtrés, puis concentrés à l'évaporateur rotatif jusqu'à environ 2 mL. Ils sont ensuite purifiés par passage sur des cartouches SPE remplies de silice (voir **annexe XVII**). Les éluats obtenus sont évaporés à sec sous flux d'azote (afin de changer de solvant), et le résidu repris dans un solvant miscible (2 mL d'acétonitrile) avec la phase mobile du système HPLC utilisé.

3.3.2.5.2. Extraction par un solvant chaud sous pression

Des échantillons de boue, ainsi que les échantillons de sol et de sédiment, ont été extraits par un solvant chaud sous pression (PSE). L'appareillage utilisé ainsi que le principe de la technique sont détaillés dans l'**annexe XVIII**. Le choix des conditions d'extraction a été réalisé uniquement pour la boue en faisant varier la température, le volume de solvant utilisé pour la purge (*flush volume*) et le nombre de cycles statiques. Afin de s'assurer que les conditions d'extraction sont satisfaisantes, deux extractions successives sont réalisées sur le même échantillon et les extraits récupérés dans deux flacons différents. L'absence de HAP dans le second extrait montre que tout ce qui pouvait être extrait l'a été dans les conditions utilisées.

Finalement, l'extraction de 1 g de matrice sèche, en présence d'hydromatrix (agent dispersant) et d'alumine (afin de réaliser une purification *in situ*), est réalisée avec un mélange hexane/acétone 50/50 (v/v) dans les conditions suivantes : température = 120°C, temps de phase statique = 5 min, volume de solvant utilisé pour la purge = 6,8 mL (soit 20% d'une cellule de 34 mL), temps de purge avec l'azote = 100 s et nombre de cycles statiques = 2.

L'extrait obtenu est évaporé à sec sous flux d'azote et le résidu repris avec 1 mL d'acétonitrile pour être analysé par HPLC-FD.

3.3.2.5.3. Comparaison de différentes méthodes d'extraction

L'extraction assistée par les micro-ondes en système ouvert (fMAE) a été utilisée pour extraire les HAP de sols ou de sédiments avec, entre autres, des solvants tels que le dichlorométhane ou un mélange hexane/acétone 1/1 (v/v) (Budzinski *et al.*, 1999 ; Piñeiro-Iglesias *et al.*, 2000 ; Budzinski *et al.*, 2000 ; Shu *et Lai*, 2001 ; Saim *et al.*, 1997). Budzinski *et al.* (1999) ont extraits des HAP de sols et de sédiments par fMAE avec du dichlorométhane, un mélange dichlorométhane/toluène 1/1 (v/v) ou un mélange hexane/acétone 1/1 (v/v). Aucune différence significative n'a été observée pour les différents solvants testés. Ces résultats sont en désaccord avec ceux obtenus par Shu *et Lai* (2001) qui ont observé les rendements d'extraction les plus élevés avec un mélange hexane/acétone 1/1 (v/v), comparé au mélange cyclohexane/acétone 1/1 (v/v) ou au dichlorométhane.

L'extraction par un solvant chaud sous pression a été appliquée avec succès à la détermination de nombreux polluants organiques, en particulier les HAP, dans différentes matrices environnementales (Berset, *et al.*, 1999 ; Heemken *et al.*, 1997 ; Saim *et al.*, 1997).

Les performances de ces deux techniques récentes ont été comparées à celles d'une extraction classique par Soxhlet (6 h, extraction à l'hexane/acétone 1/1) (Flotron *et al.*, 2003). Pour permettre une comparaison satisfaisante des performances des différentes techniques étudiées, nous avons réalisé toutes les expériences avec 1 g de boue sèche. Le solvant d'extraction choisi est un mélange hexane/acétone 1/1 (v/v) car quelques études ont montré son efficacité à extraire des polluants organiques tels que les HAP de nombreuses matrices environnementales. En effet, l'hexane permet de solubiliser les HAP tandis que l'acétone est capable de créer des interactions dipôle-dipôle induit avec les électrons π des HAP, ce qui facilite leur solubilisation. Après chaque étape d'extraction, une étape de purification et de concentration par SPE sur gel de silice est réalisée afin de pouvoir attribuer les différences de performances directement à la technique d'extraction employée.

La **Figure 3.4** montre les rendements de récupération obtenus pour les trois HAP avec les trois différentes techniques d'extraction. Les valeurs ont été estimées par rapport à celles obtenues par un laboratoire officiel qui utilise également la PSE.

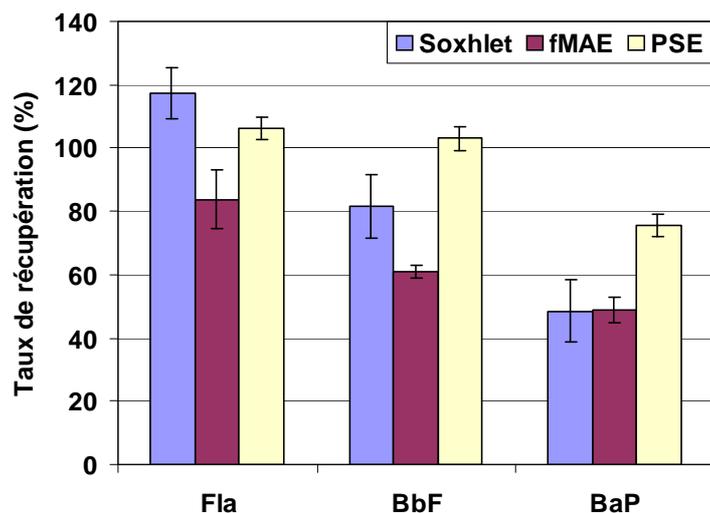


Figure 3.4 : Comparaison de l'efficacité du Soxhlet, de la fMAE et de la PSE à extraire les trois HAP de la boue d'Achères (n=3, IC à 95%).

Les rendements d'extraction les plus faibles sont obtenus avec la fMAE. En effet, 84% du fluoranthène sont extraits et seulement 61 et 49% du benzo[b]fluoranthène et du benzo[a]pyrène respectivement. Le Soxhlet permet d'extraire la totalité du fluoranthène et plus de 80% du benzo[b]fluoranthène. Cependant, le rendement d'extraction du benzo[a]pyrène est faible, égal à celui obtenu par la fMAE. La technique la plus performante pour extraire les HAP de la boue est donc la PSE. En effet, la totalité du fluoranthène et du benzo[b]fluoranthène est extraite et plus de 75% du benzo[a]pyrène. Ceci peut s'expliquer par la température élevée (120°C) et par l'application d'une pression, ce qui permet une meilleure pénétration du solvant dans la matrice. Concernant la sélectivité, celle-ci est similaire pour les différentes techniques, avec la présence de nombreux composés interférant malgré l'étape de purification par SPE.

En conclusion, la PSE semble être la technique la plus performante car elle permet d'obtenir les rendements d'extraction les plus élevés avec un temps d'extraction et un volume de solvant faibles. De plus, cette technique est automatisable, ne nécessite aucune étape de filtration après l'extraction et une purification peut être mise en œuvre *in situ*. L'inconvénient majeur de la PSE est son coût relativement élevé.

3.3.3. Méthodes d'analyse

Les caractéristiques des appareillages utilisés ainsi que les programmes d'analyse et la méthode de quantification sont présentés en **annexe XI**. La séparation des composés a été réalisée sur silice greffée C₁₈ à l'aide d'un gradient d'élution.

3.4. Résultats et discussion

L'ajout d'une grande quantité de peroxyde d'hydrogène pour réhabiliter des matrices contaminées pouvant devenir dangereux et coûteux à grande échelle, nous avons dans un premier temps focalisé notre étude sur la faisabilité de la dégradation des trois HAP étudiés en présence de concentrations peu élevées en réactif de Fenton. Des études ayant montré que ces conditions n'étaient pas suffisantes pour oxyder les contaminants organiques qui ne sont pas en solution aqueuse (*Sedlak et Andren, 1994 ; Watts et al., 1993*), une étape de désorption semble donc nécessaire. Par conséquent, nous avons recherché des conditions expérimentales (durée d'agitation, ajout d'un co-solvant) permettant une désorption significative des trois HAP de la boue. Puis, nous avons appliqué le réactif de Fenton à des suspensions de boue avec ou sans co-solvant, et à des concentrations faibles ou élevées en réactifs. Enfin, nous avons également étudié l'oxydation des HAP dans un sol et un sédiment pour voir l'effet de la nature de la matrice et des concentrations initiales en HAP sur les rendements d'oxydation. Par ailleurs, dans les différentes expériences réalisées en présence du réactif de Fenton, nous avons essayé de suivre la formation de produits d'oxydation.

3.4.1. Etude sur la désorption des HAP de la boue

3.4.1.1. Désorption des HAP naturellement présents dans la boue en solution aqueuse pure

Nous avons tout d'abord réalisé des expériences sur des suspensions de boue en solution aqueuse pure à pH 3, car c'est normalement le pH optimal de la réaction de Fenton. La boue utilisée dans cette étude contient $1,2 \text{ mg.kg}^{-1}$ MS de fluoranthène, $0,43 \text{ mg.kg}^{-1}$ MS de benzo[b]fluoranthène et $0,31 \text{ mg.kg}^{-1}$ MS de benzo[a]pyrène (**Tableau 3.2**). Les suspensions aqueuses de boue étant composées de 2 g de boue sèche dans 20 mL de solution aqueuse, si tout le fluoranthène naturellement présent dans la boue était désorbé, on récupérerait $120 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ de fluoranthène dans la phase aqueuse, valeur qui est largement (de plus de la moitié) inférieure à la solubilité du fluoranthène dans l'eau (i.e. $260 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ à 25°C). On peut donc s'attendre à une nette désorption du fluoranthène de la boue en solution aqueuse pure. Par contre, en raison de leur très faible solubilité dans l'eau et de leur fort caractère hydrophobe, le benzo[b]fluoranthène et le benzo[a]pyrène devraient être peu ou pas du tout désorbés de la boue. En effet, la solubilité dans l'eau du benzo[a]pyrène est de $3,8 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ à

25°C, ce qui représente 12,3% du benzo[a]pyrène total. Pour le benzo[b]fluoranthène dont la solubilité dans l'eau n'est que de 1,5 µg.L⁻¹ à 25°C, seulement 3,5% du benzo[b]fluoranthène total peuvent être désorbés dans la phase aqueuse.

Les rendements de récupération des trois HAP dans la boue et dans la phase aqueuse après 5 jours d'agitation de la suspension aqueuse de boue à pH 3 sont présentés sur la **Figure 3.5**.

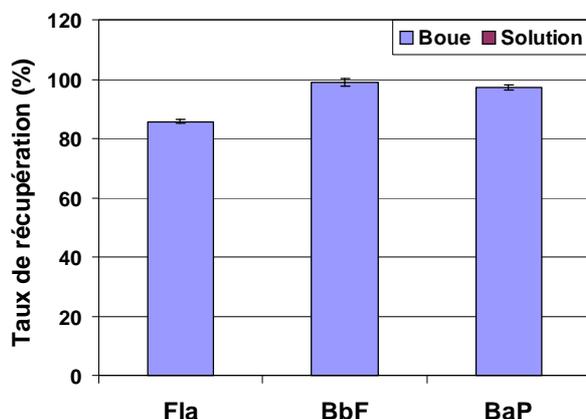


Figure 3.5 : Rendements moyens de récupération (%) des trois HAP dans la boue et dans la phase aqueuse après 5 jours d'agitation en solution aqueuse à pH 3 (n=2 ; \pm écart-type).

Après 5 jours d'agitation, aucun des trois HAP n'a pu être détecté dans la phase aqueuse. En revanche, on retrouve 85,8% du fluoranthène (RSD=0,9%), 98,9% du benzo[b]fluoranthène (RSD=1,3%) et 97,1% du benzo[a]pyrène (RSD=0,7%) dans la matrice. On n'observe donc aucune désorption du benzo[b]fluoranthène et du benzo[a]pyrène naturellement présents dans la boue en solution aqueuse pure, le rendement de récupération de ces deux HAP dans la matrice solide atteignant presque 100%. Ce résultat était attendu puisque ces deux HAP ont une très faible solubilité dans l'eau. Par contre, il semblerait que 14% environ du fluoranthène total soient désorbés de la boue. Or, aucune trace de fluoranthène n'a été détectée dans la phase aqueuse alors que le pourcentage de fluoranthène désorbé correspond à une concentration supérieure à la limite de détection et de quantification du système d'analyse. Il est donc vraisemblable que la non détection du fluoranthène en phase aqueuse soit imputable à des pertes. Pour expliquer cela, le schéma ci-dessous (**Figure 3.6**) représente le devenir des HAP dans une suspension de boue en présence d'eau pure.

Dans un premier temps, les HAP peuvent être désorbés et solubilisés dans la phase aqueuse (réaction 1). Cependant, les HAP étant hydrophobes et peu solubles dans l'eau pure, ils vont avoir tendance, d'une part à se réadsorber sur la matrice (réaction 2), et d'autre part à s'adsorber sur le récipient (réaction 3). Ils peuvent également s'adsorber sur la matière organique dissoute (réaction 4). Il est donc possible que les 14% de fluoranthène non

recupérés soient des molécules de fluoranthène désorbées dans un premier temps de la matrice mais qui se sont par la suite adsorbées sur les parois du récipient en Téflon. Cette hypothèse est plausible car en solution aqueuse pure à pH 3 (voir **chapitre 2**), nous avons observé environ 6,6% (RSD=10,7%) d'adsorption du fluoranthène sur les parois du récipient en Téflon après seulement 3 h d'agitation.

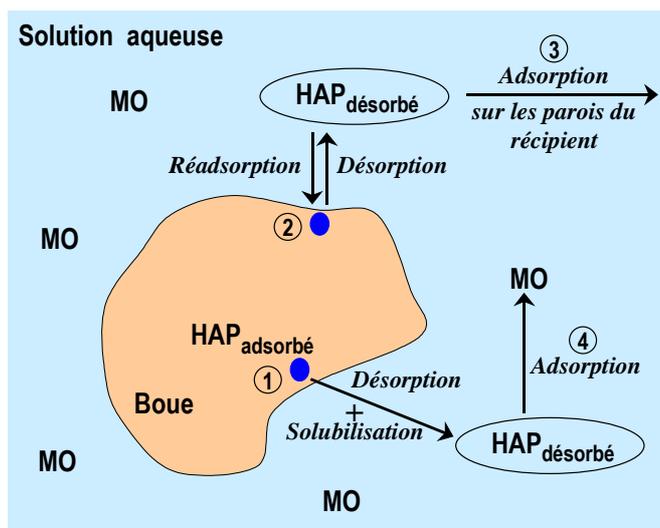


Figure 3.6 : Devenir des HAP dans une suspension de boue en présence d'eau pure.

Ces résultats sont décevants, puisqu'on pouvait s'attendre à une meilleure désorption du fluoranthène, sa concentration totale dans la matrice étant inférieure de moitié à sa solubilité dans l'eau. Ceci montre bien la difficulté de désorber des polluants natifs d'une matrice solide, surtout lorsqu'ils sont présents à de faibles concentrations. En effet, après un temps de contact prolongé, les HAP peuvent diffuser dans les micropores de la matrice (*Hatzinger et Alexander, 1995 ; Tang et al., 1998*), ce qui peut les rendre moins disponibles à la biodégradation ou à l'oxydation chimique.

3.4.1.2. Choix des conditions pour améliorer la désorption

Aucune désorption satisfaisante des HAP de la boue n'ayant été obtenue en solution aqueuse pure, nous avons dans un deuxième temps étudié l'effet de la nature de la solution sur la désorption. Pour augmenter la disponibilité des HAP, l'effet d'un solvant organique ou d'un surfactant a été étudié.

3.4.1.2.1. Désorption en présence d'un solvant organique

Nous avons choisi l'éthanol comme solvant organique pour désorber les HAP de la boue pour diverses raisons. Tout d'abord, les études sur la stabilité des HAP en solutions aqueuses (**chapitre 2**) ont montré que l'éthanol à 20% permettait de solubiliser les HAP en solution et donc de minimiser, voire d'éliminer totalement leur adsorption sur les parois du récipient. De plus, c'est un solvant peu toxique et peu coûteux. Enfin, certains auteurs ont montré que l'éthanol était un solvant efficace pour désorber les HAP présents dans des sols contaminés (*Lee et Hosomi, 1999 ; Lee et al., 2001b ; Pignatello et Xing, 1996 ; Fu et Luthy, 1986 ; Field et al., 1995*). En effet, le solvant organique permet de solubiliser les HAP présents dans la matrice, et l'ajout de seulement 11% à 21% (v/v) d'éthanol permet d'augmenter significativement la vitesse de biodégradation de l'anthracène en augmentant sa biodisponibilité. Par ailleurs, ces études ont également mis en évidence que l'extraction des HAP présents dans le sol par l'éthanol permettait d'estimer leur biodisponibilité aux microorganismes.

Nous avons donc suivi la désorption des HAP naturellement présents dans la boue dans le temps, en présence d'éthanol (**Figure 3.7**). Seules les quantités désorbées, donc présentes dans la phase organique, ont été déterminées par HPLC-FD.

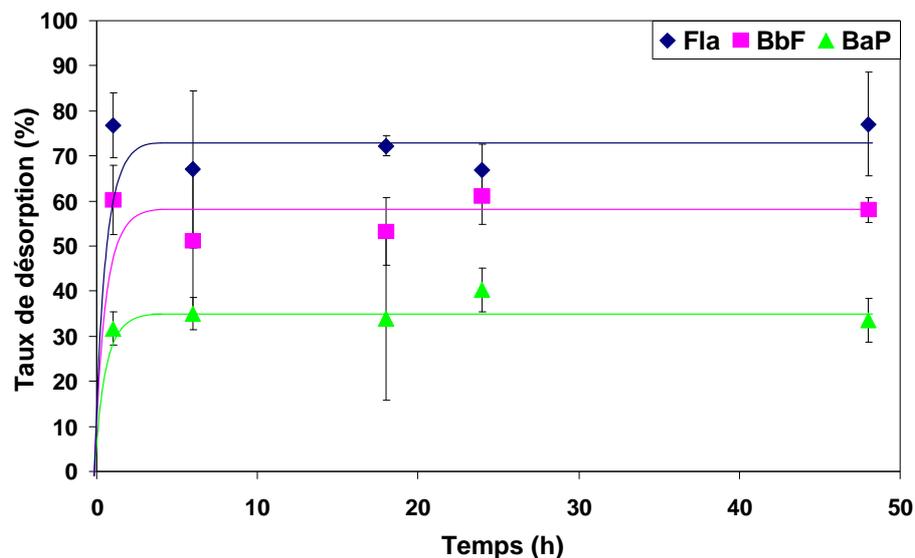


Figure 3.7 : Pourcentage de désorption des trois HAP dans le temps dans une suspension de boue en présence de 100% d'éthanol (n=3, IC à 95%).

Conditions : 2 g de boue sèche dans un volume total de 20 mL d'éthanol pur.

La **Figure 3.7** montre une nette et rapide désorption des trois HAP dans le temps en présence d'éthanol. En effet, après seulement 30 min d'agitation, on observe environ 35% de désorption du benzo[a]pyrène, 60% pour le benzo[b]fluoranthène et 75% pour le fluoranthène. Toutefois, le taux de désorption du benzo[a]pyrène paraît faible en comparaison de celui du benzo[b]fluoranthène, étant donné que ce dernier est plus hydrophobe que le benzo[a]pyrène. En effet, le logarithme du coefficient de partage octanol-eau ($\log K_{ow}$) du benzo[b]fluoranthène est de 6,57 et celui du benzo[a]pyrène est de 6,04. Ces résultats pourraient s'expliquer par une meilleure diffusion du benzo[a]pyrène à l'intérieur des micropores de la matrice (du fait de sa structure moléculaire plane) et donc de sa moins bonne accessibilité par le solvant.

Les courbes de désorption des trois HAP en présence d'éthanol atteignent rapidement un plateau après moins d'une demi-heure d'agitation. L'équilibre dans le système boue-éthanol est donc rapidement atteint, peut-être en raison d'une saturation de la phase organique. Pour savoir si une plus large fraction des trois HAP est désorbable, nous avons effectué trois extractions successives de 30 min de la boue avec 100% d'éthanol. La phase organique après centrifugation est récupérée et directement analysée par HPLC-FD et une nouvelle solution d'éthanol est ajoutée à la boue. Les résultats obtenus sont présentés sur la **Figure 3.8** ci-dessous.

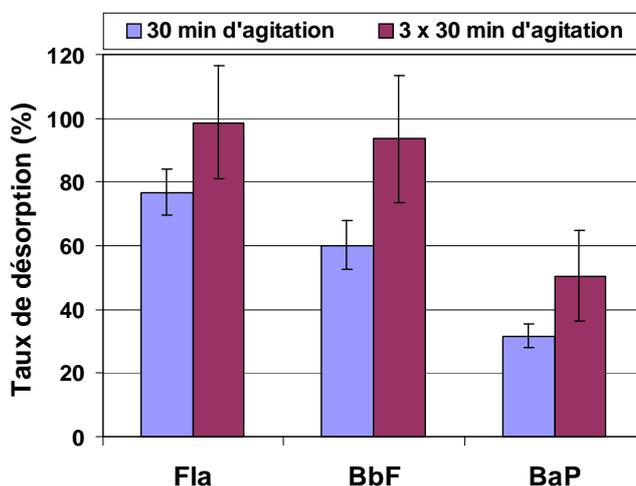


Figure 3.8 : Comparaison des taux de désorption des trois HAP de la boue en présence d'éthanol après 30 min d'agitation et trois extractions successives de 30 min chacune (n=3, IC à 95%).

Les résultats montrent que l'on peut ainsi désorber la totalité du fluoranthène, environ 94% du benzo[b]fluoranthène, mais seulement 50% du benzo[a]pyrène (**Figure 3.8**). La **Figure 3.9** montre la quantité de HAP désorbés après chaque cycle d'extraction de 30 min.

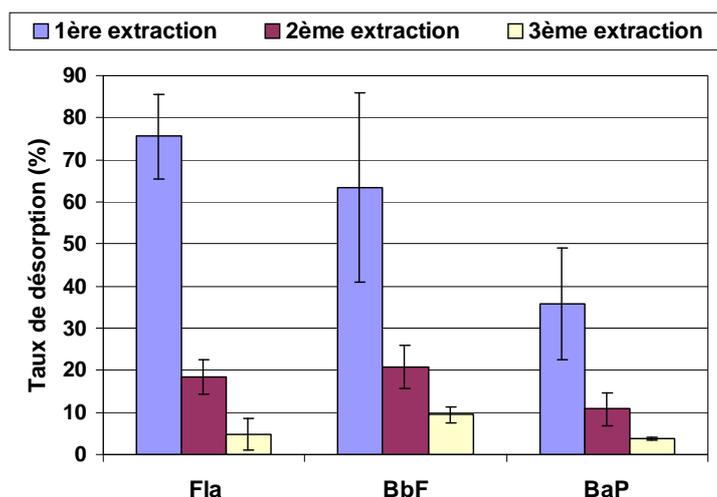


Figure 3.9 : Détermination de la quantité de HAP désorbés dans la phase organique après chaque cycle d'extraction de 30 min (n=3, IC à 95%).

Conditions : Extraction de 2 g de boue sèche dans 20 mL éthanol (3 x 30 min).

Il apparaît que la majeure partie des HAP est désorbée au cours de la première extraction, tout particulièrement le fluoranthène et le benzo[b]fluoranthène. On observe qu'à la troisième extraction, seulement 5% à 10% des trois HAP sont désorbés, ce qui laisse supposer qu'on ne pourra pas désorber davantage de HAP avec un quatrième cycle d'extraction.

En conclusion, ces résultats montrent que le fluoranthène et le benzo[b]fluoranthène sont relativement disponibles à l'extraction par un solvant. Par contre, 50% du BaP restent fortement liés à la matrice et/ou sont inaccessibles au solvant car isolés dans des micropores. Il est fort probable que cette fraction non disponible ne puisse pas être oxydée par la suite par le réactif de Fenton.

3.4.1.2.2. Désorption en présence d'un surfactant

La réhabilitation de matrices solides contaminées par lessivage avec des solutions de surfactants est une technologie en voie de développement, tout particulièrement pour les sols. Elle permet d'améliorer la désorption et la mobilité de polluants organiques contenus dans des sols et donc leur biodisponibilité en solution aqueuse. L'utilisation de surfactants est particulièrement attractive car certains d'entre eux sont moins toxiques que les solvants organiques.

3.4.1.2.2.1. Effet des surfactants sur la réhabilitation de matrices solides contaminées

La solubilisation dépend de la nature et de la concentration du surfactant utilisé, du caractère hydrophobe du contaminant, des interactions entre le surfactant et le sol, et enfin du temps

pendant lequel le contaminant a été en contact avec le sol (*Vigon et Rubin, 1989*). Dans le cas des HAP, plusieurs études ont montré une augmentation de la vitesse de désorption et une meilleure solubilisation en présence d'un surfactant. Ainsi, Jafvert (1991) a montré que le SDS à 10^{-2} mol.L⁻¹ (environ 10 fois la CMC) pouvait désorber en 3 h seulement la majorité des HAP adsorbés sur un sol artificiellement contaminé avec 100 à 200 µg.L⁻¹ de HAP.

Dans un système solution/matrice solide/surfactant, il est nécessaire de prendre en compte l'adsorption possible du surfactant sur la matrice solide. De nombreuses recherches ont été effectuées concernant l'adsorption des surfactants anioniques et non ioniques sur les sols (*Urano et al., 1984 ; Liu et al., 1992*). Les résultats indiquent que la majorité des molécules de surfactant adsorbées sont associées à la matière organique du sol (*Urano et al., 1984*). De plus, Deshpande et al. (1999) ont observé que les surfactants non ioniques s'adsorbent plus sur le sol que les surfactants anioniques. Cependant, les surfactants non ioniques présentent deux avantages majeurs : leur CMC est plus faible que pour les surfactants anioniques, et ils ont moins tendance à mousser (ce qui facilite la manipulation des solutions, et facilite le retraitement des eaux contenant les surfactants).

○ *Cas particulier des surfactants non ioniques*

De nombreuses études ont montré que les surfactants non ioniques amélioraient significativement la biodisponibilité des HAP présents dans des sols en augmentant leur vitesse de dissolution et leur solubilité. En particulier, la désorption et la solubilisation des HAP peuvent être améliorées en présence de surfactants non ioniques du type polyoxyéthylène (POE) (*Volkering et al., 1995 ; Vigon et Rubin, 1989 ; Yeom et al., 1995 ; Yeom et al., 1996 ; Zheng et Obbard, 2002 ; Zhu et Feng, 2003 ; Edwards et al., 1992*). Les surfactants de cette famille les plus étudiés sont le Brij-30, le polyoxyéthylène (10) lauryl éther, le Brij-35, le Triton X-100 et le Tween-80 (**chapitre 2**).

Yeom et al. (1996) ont montré que la solubilisation du phénanthrène d'un sol naturellement contaminé en HAP (26-2219 mg.kg⁻¹ selon les HAP, avec une concentration en phénanthrène de 333 mg.kg⁻¹), après 16 jours de contact, semblait être inversement corrélée au nombre de groupes éthoxylates (-C₂H₄O-) et à la valeur du HLB des surfactants. En effet, l'efficacité de solubilisation suit l'ordre : Brij-30 (4 groupements éthoxylates et HLB=9,7) >> polyoxyéthylène (10) lauryl éther (10 groupements éthoxylates et HLB=14,1) > Tween-80 (20 groupements éthoxylates et HLB=15,0) ~ Triton X-100 (10 groupements éthoxylates et HLB=13,5) ~ Brij-35 (23 groupements éthoxylates et HLB=16,9). Zhu et Feng (2003) ont observé des résultats similaires. En effet, ils ont montré qu'à des concentrations en surfactant

supérieures à la CMC, l'efficacité de solubilisation suivait l'ordre : Triton X-100 > Brij-35 > SDS. Zheng et Obbard (2001) ont observé une nette augmentation de la biodégradabilité de 15 à 33% pour les HAP contenant quatre à six noyaux aromatiques en présence de Tween 80 à 0,4% (m/v) comparé aux expériences sans surfactant (sol dopé avec HAP, expériences réalisées après 1 mois de contact). Les résultats montrent que le Tween 80 augmente la concentration des HAP en phase aqueuse, et ainsi leur biodisponibilité aux microorganismes. Yeom et al. (1995, 1996) ont émis l'hypothèse que l'adsorption et la pénétration des molécules de surfactant dans le sol peuvent être responsables du gonflement de la matrice, facilitant ainsi la diffusion des HAP dans la matrice. Deshpande et al. (1999) ont émis des hypothèses similaires. Ils ont montré qu'à des concentrations en surfactants inférieures à leur CMC, une désorption des HAP était possible par gonflement de la matrice, et qu'à des concentrations supérieures à la CMC, les HAP étaient solubilisés dans les micelles. Dans le cas où la concentration en surfactants est inférieure à la CMC, les monomères de surfactants sont responsables du gonflement de la matrice. En effet, ils s'adsorbent à la surface du sol, ce qui modifie les interactions aux interfaces sol/eau et sol/contaminant. Il se produit une répulsion entre les groupements de tête polaires du surfactant adsorbé et les particules du sol, ce qui favorise la désorption des HAP du sol.

○ *Adsorption du surfactant sur la matrice solide*

L'adsorption du surfactant sur une matrice solide peut être décrite ainsi (*Edwards et al. 1992*) :

$$Q_{surf,g} = C_{surf,sorb} \cdot M_{surf} \cdot v_{aq} / m_{sol}$$

avec $Q_{surf,g}$: masse de surfactant adsorbé par gramme de matrice ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
 $C_{surf,sorb}$: nombre de moles de surfactant adsorbées par litre de solution ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
 M_{surf} : masse molaire du surfactant ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
 v_{aq} : volume de solution (L)
 m_{sol} : masse de matrice solide (g).

Elle peut aussi être exprimée en nombre de moles de surfactant adsorbé par gramme de matrice (*Zheng et Obbard, 2002*) :

$$Q_{surf} = (C_{surf,sol} - C_{surf,aq}) \cdot v_{aq} / m_{sol}$$

avec Q_{surf} : nombre de moles de surfactant adsorbé par gramme de matrice ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)
 $C_{surf,sol}$: concentration du surfactant en solution dans le système matrice/solution ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
 $C_{surf,aq}$: concentration du surfactant en solution en l'absence de matrice ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Il a pu être montré que, pour un sol, lorsque la concentration en surfactant reste inférieure à la CMC en solution, la quantité adsorbée obéit à un isotherme de Freundlich (*Edwards et al., 1992*) :

$$Q_{surf,g} = K_f \cdot C_{mon}^n$$

avec C_{mon} : concentration du surfactant en phase aqueuse (sous la forme de monomères) (mol.L^{-1})

K_f et n : constantes de Freundlich.

Dans le cas du Brij-35, la constante n a été estimée à 0,79 pour un sol (*Zheng et Obbard, 2002*).

Pour une masse de sol donnée, on observe une quantité maximale de surfactant adsorbé, Q_{max} , qui ne dépend pas du rapport masse de sol/volume de solution comme ont pu le montrer Zheng et Obbard (2002). Ainsi, dans le cas du Brij-35, en présence d'un sol contenant 11,9% de matière organique, Q_{max} a été estimée à $2,73 \times 10^{-6} \text{ mol.g}^{-1}$ (i.e. $3,27 \times 10^{-3} \text{ g.g}^{-1}$), après seulement 24 h d'agitation (aucune adsorption supplémentaire n'ayant été observée pour un temps d'agitation plus long) et pour des concentrations initiales en Brij-35 largement supérieures à la CMC, comprises entre 5×10^{-3} et $2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Yeom et al. (1996) ont déterminé une valeur de densité d'adsorption du Brij-35 similaire, égale à $3,5 \text{ mg.g}^{-1}$ de sol après 14 jours de temps de contact dans un sol contenant une forte teneur en matière organique (75%), soit six fois plus que dans l'étude de Zheng et Obbard (2002), à une concentration initiale en Brij-35 de $4,6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, donc presque cinquante fois supérieure à la CMC. Ces résultats confirment le fait qu'à des concentrations en surfactant supérieures à la CMC, la densité d'adsorption du surfactant est constante (c'est à dire $Q_{surf} = Q_{max}$) et qu'elle ne dépend pas de la teneur en matière organique de la matrice, comme cela a pu être observé par Urano et al. (1984).

Il a été montré que les surfactants non ioniques du type POE pouvaient fortement s'adsorber sur une matrice avec une teneur élevée en matière organique, la densité d'adsorption des surfactants étant inversement corrélée à leur nombre de groupements éthoxylates et à la valeur de leur HLB (i.e. plus le surfactant est hydrophobe – HLB faible – plus il est adsorbé) (*Yeom et al., 1996*). Par exemple, pour le Brij-30 qui a le moins de groupements éthoxylates et la plus faible valeur de HLB, donc qui est le plus hydrophobe des surfactants de la famille des polyoxyéthylènes, la densité d'adsorption est élevée avec une valeur égale à $18,7 \text{ mg.g}^{-1}$ de sol. Par contre, pour le Brij-35 qui possède 23 groupements éthoxylates et une valeur de HLB plus élevée, donc qui est moins hydrophobe que le Brij-30, la densité d'adsorption est

seulement de $3,5 \text{ mg.g}^{-1}$ de sol. Les molécules de surfactant adsorbées à la matrice ne sont plus disponibles pour solubiliser les HAP. Par conséquent, plus la densité d'adsorption d'un surfactant est grande et plus la concentration en surfactant à ajouter au départ pour obtenir une efficacité de désorption satisfaisante devra être élevée. De plus, ce phénomène augmente la capacité d'adsorption du sol en augmentant sa teneur en carbone organique (*Edwards et al., 1991*).

O Définition de la concentration micellaire critique effective

Du fait de l'adsorption du surfactant sur la matrice solide, la concentration en surfactant en solution est abaissée par rapport à une solution aqueuse seule. Par conséquent, pour atteindre, dans un système solution/matrice solide, une concentration en surfactant dans la solution égale à la CMC, il est nécessaire d'ajouter initialement au système une concentration supérieure à la CMC, afin de tenir compte de l'adsorption du surfactant. En effet, Liu et al. (1991), ainsi que Zheng et Obbard (2002), ont montré que, pour une suspension aqueuse de sol, la solubilisation des HAP ne pouvait avoir lieu qu'à des concentrations en surfactants très supérieures à la concentration micellaire critique déterminée dans l'eau seule.

On introduit donc la notion de « concentration micellaire critique effective » CMC_{eff} . On peut estimer cette concentration grâce à la relation suivante (*Zheng et Obbard, 2002*) :

$$CMC_{\text{eff}} = CMC + Q_{\text{max}} (m_{\text{sol}} / v_{\text{aq}})$$

avec Q_{max} : concentration maximale de surfactant adsorbée (mol.g^{-1})

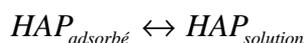
CMC_{eff} : concentration micellaire critique effective, dans le système matrice/solution (mol.L^{-1})

CMC : concentration micellaire critique en l'absence de matrice (mol.L^{-1}).

Cette CMC_{eff} dépend donc du rapport masse de matrice solide/volume de solution. Par exemple, pour le Brij-35, la CMC_{eff} est de $3,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ alors que la CMC est de $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ pour un rapport sol/eau de 1/10 (m/v) (*Zheng et Obbard, 2002*).

O Désorption des HAP de la matrice solide en présence de surfactant

Les HAP adsorbés sur des matrices solides peuvent être partiellement désorbés en présence d'un surfactant dans la phase aqueuse, selon l'équilibre suivant :



On peut donc définir une constante d'équilibre, dans le sens de la désorption du HAP, définie par (*Zheng et Obbard, 2002*) :

$$K_d = [HAP]_{\text{solution}} / [HAP]_{\text{adsorbé}}$$

avec $[HAP]_{\text{solution}}$: nombre de moles de HAP librement dissous par litre de solution (mol.L^{-1})

$[HAP]_{adsorbé}$: nombre de moles de HAP adsorbés par gramme de boue ($mol.g^{-1}$)

K_d : constante d'équilibre ($g.L^{-1}$).

On peut également écrire K_d sous la forme suivante :

$$K_d = (n_{aq} / v_{aq})(n_{sorb} / m_{sol})$$

avec n_{aq} : nombre de moles de HAP librement dissous en solution à l'équilibre

n_{sorb} : nombre de moles de HAP adsorbés sur la boue à l'équilibre

m_{sol} : masse de matrice solide (g)

v_{aq} : volume de la solution (L).

Il a pu être observé que K_d augmentait linéairement avec la concentration initiale en surfactant, avec deux domaines de linéarité, comme indiqué sur la **Figure 3.10** (Zheng et Obbard, 2002).

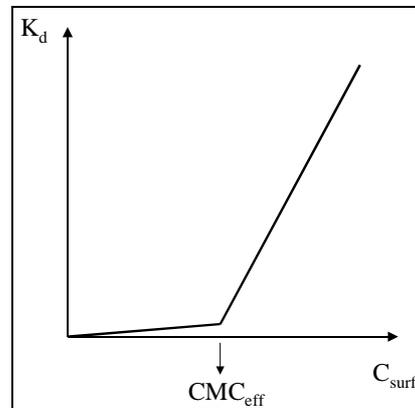


Figure 3.10 : Effet de la concentration en surfactant sur la constante d'équilibre de désorption des HAP d'une matrice solide.

Il apparaît que la solubilisation du HAP initialement adsorbé est minimale jusqu'à ce que la concentration en surfactant soit suffisante pour initier une solubilisation importante du HAP en présence du sol. Quel que soit le surfactant utilisé, la solubilisation des HAP est significative au-dessus de la concentration micellaire critique effective, c'est-à-dire quand les molécules de surfactants forment des micelles dans lesquelles les HAP peuvent être solubilisés. Certaines études ont montré que les surfactants augmentaient aussi la mobilité des HAP adsorbés sur les sols en diminuant la tension interfaciale entre le solide et la phase aqueuse (Tiehm et al., 1997).

Selon la concentration initiale en surfactant, on notera donc cette constante d'équilibre de deux manières : $K_{d,mon}$ en l'absence de micelles en solution (i.e. le surfactant est sous la forme de monomères), et $K_{d,CMC}$ si la concentration en surfactant est telle que des micelles se sont formées dans la solution.

O Effets des surfactants sur la solubilisation des HAP en l'absence de micelles en solution

Si la concentration initiale en surfactant ajoutée dans le système est inférieure à la CMC_{eff} , il n'y aura pas formation de micelles en solution. Dans ce cas, la **Figure 3.11** est un schéma récapitulatif des différentes interactions qui peuvent avoir lieu dans la suspension aqueuse de boue en présence d'un surfactant non ionique à une concentration inférieure à la CMC_{eff} .

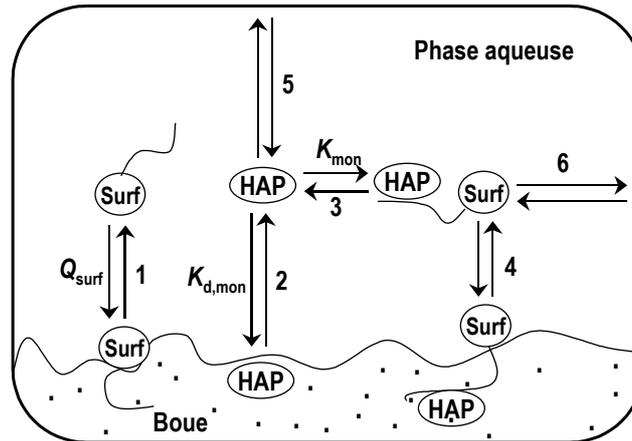


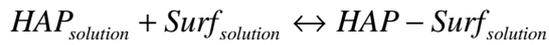
Figure 3.11 : Schéma des interactions possibles entre un surfactant non ionique, les HAP et la boue dans une suspension aqueuse de boue à des concentrations en surfactant inférieures à la CMC_{eff} (d'après Edwards et al., 1994).

- 1 : adsorption/désorption du surfactant sur la boue
 - 2 : adsorption/désorption des HAP sur la boue
 - 3 : association des HAP avec des monomères de surfactant dans la phase aqueuse
 - 4 : association des HAP avec des monomères de surfactant adsorbés sur la boue
 - 5 : adsorption/désorption des HAP sur les parois du récipient
 - 6 : adsorption/désorption des HAP associés aux monomères sur les parois du récipient
- Q_{surf} : nombre de moles de surfactant adsorbé par gramme de boue ($mol.g^{-1}$).

Les molécules de surfactant peuvent être libres en solution. Il est intéressant de noter que, même à des concentrations inférieures à la CMC, la formation de dimères ou de trimères de surfactants ne peut pas être exclue. L'adsorption du surfactant sur la boue est représentée par l'équilibre 1. Les surfactants peuvent être adsorbés sur des sites minéraux ou humiques et ils peuvent former une monocouche à l'interface boue/eau. Les têtes polaires du surfactant peuvent former des liaisons hydrogènes avec les groupements silanols ou hydroxyles des minéraux en surface, mais également avec les groupements hydroxyles, amino et autres de la matière humique de la boue. Dans ce cas, à des concentrations proches de la CMC_{eff} où les interactions entre monomères deviennent plus fortes, les corps hydrophobes des surfactants adsorbés vont interagir avec ceux des surfactants en phase aqueuse pour former une membrane de surfactants bicouche. Cependant, en raison de leur nature amphiphile, les

surfactants peuvent aussi s'adsorber sur la matière organique de la boue par des interactions hydrophobes et ainsi former une monocouche à l'interface boue/eau. Les surfactants les plus hydrophobes ont davantage tendance à interagir selon ce mécanisme (*Edwards et al., 1992*).

Dans un tel système, le HAP peut être librement solubilisé dans l'eau ou adsorbé sur la boue (équilibre 2). Le HAP peut également être associé à un monomère de surfactant dans la phase aqueuse (équilibre 3) :



La constante de cet équilibre peut s'écrire :

$$K_{mon} = [HAP - Surf]_{solution} / ([HAP]_{solution} \cdot [Surf]_{solution})$$

avec $[HAP]_{solution}$: nombre de moles de HAP librement dissous par litre de solution (i.e. solubilité S du HAP dans la phase aqueuse) ($mol.L^{-1}$)

$[Surf]_{solution}$: nombre de moles de surfactant libres en solution par litre de solution (i.e. concentration en monomères dans la solution C_{mon}) ($mol.L^{-1}$)

$[HAP-Surf]_{solution}$: nombre de moles de HAP associés à des monomères en solution par litre de solution ($mol.L^{-1}$).

Il s'ensuit :

$$K_{mon} = [HAP - Surf]_{solution} / (S \cdot C_{mon})$$

On peut définir d'autre part une solubilité apparente dans la solution, en présence de surfactant :

$$S^* = [HAP]_{solution} + [HAP - Surf]_{solution} = S + [HAP - Surf]_{solution}$$

La solubilité apparente S^* du HAP en présence du surfactant est donc donnée par (*Edwards et al. 1992*) :

$$S^* = S(1 + K_{mon} \cdot C_{mon})$$

Il est donc possible de déterminer expérimentalement la constante d'équilibre K_{mon} de la manière suivante (*Edwards et al., 1992*) :

$$K_{mon} = \left(\left(\frac{S_{cmc}^*}{S} \right) - 1 \right) \left(\frac{1}{CMC} \right)$$

avec S_{cmc}^* : solubilité du HAP dans la solution de surfactant à la CMC.

Le HAP peut aussi être associé à un monomère de surfactant adsorbé sur la boue (équilibre 4).

En effet, l'adsorption des surfactants peut considérablement augmenter la teneur en carbone organique de la boue et ainsi modifier l'adsorption des HAP (*Edwards et al., 1994*). En effet,

les surfactants adsorbés peuvent présenter une meilleure affinité pour les HAP que la matrice humique hétérogène car les groupements polaires disséminés dans les régions les plus hydrophobes de la matière humique peuvent interférer sur l'adsorption des HAP.

L'augmentation de la fraction en carbone organique du sol liée à l'adsorption du surfactant peut être exprimée comme suit (*Edwards et al. 1992*) :

$$f_{oc}^* = f_{oc} + (K_f \cdot C_{mon}^n) \cdot f_{carbone}$$

avec f_{oc}^* : fraction organique de la matrice solide en présence de surfactant adsorbé
 f_{oc} : fraction organique de la matrice solide en l'absence de surfactant
 $f_{carbone}$: fraction massique de carbone du surfactant
 $K_f \cdot C_{mon}^n$: masse de surfactant adsorbé par gramme de matrice ($g \cdot g^{-1}$) = $Q_{surf,g}$.

Cependant, l'affinité des HAP pour les surfactants adsorbés dépend de la teneur en carbone organique de la matrice. Pour des matrices à faible teneur en carbone organique, les surfactants peuvent s'adsorber en une structure relativement régulière avec des compartiments non polaires bien définis, ce qui peut augmenter sensiblement l'adsorption des HAP sur les surfactants. Par contre, dans une matrice à teneur moyenne ou élevée en carbone organique, les molécules de surfactants vont probablement s'adsorber sur la matière humique sans former de compartiments non polaires séparés et, par conséquent, leur affinité avec les HAP sera moindre.

Enfin, quel que soit son état, librement dissous ou associé à un monomère de surfactant, le HAP peut s'adsorber sur les parois du récipient (équilibres 5 et 6).

O Effets des surfactants sur la solubilisation des HAP en présence de micelles en solution

Lorsque la concentration en surfactant dans la solution est suffisante pour qu'il y ait formation de micelles, on peut schématiser les différentes interactions dans le milieu par la **Figure 3.12** ci-dessous.

Le surfactant dans un tel système se trouve, soit adsorbé sur la boue, soit en solution sous la forme de monomères, soit sous la forme de micelles. Le nombre moyen de molécules de surfactant par micelle est appelé le nombre d'agrégation. L'intérieur des micelles, hydrophobe, est souvent appelé pseudo-phase micellaire, par opposition avec l'extérieur des micelles, appelé pseudo-phase aqueuse (*Edwards et al., 1994*). Cette dernière est constituée d'eau et de monomères de surfactant non agrégés (éventuellement dimères et trimères), ceux-ci étant à une concentration égale à la CMC (i.e. $C_{mon} = CMC$). Les micelles ne s'adsorbent pas sur la boue déjà recouverte d'une couche de surfactants à une densité d'adsorption maximale (Q_{max}).

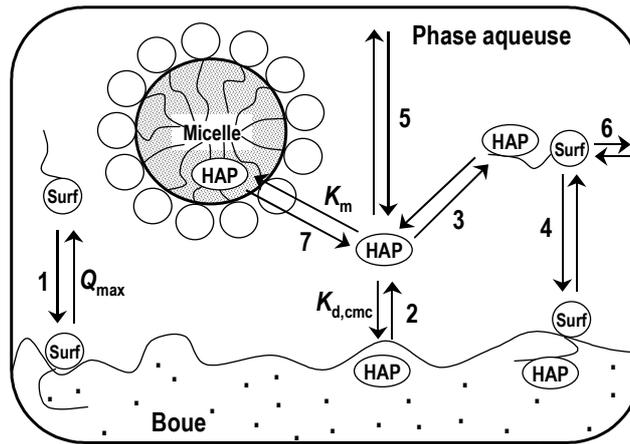


Figure 3.12 : Schéma des interactions possibles entre un surfactant non ionique, les HAP et la boue dans une suspension aqueuse de boue à des concentrations en surfactant supérieures à la CMC_{eff} (d'après Edwards et al., 1994).

- 1 : adsorption/désorption du surfactant sur la boue (Q_{max} : quantité de surfactant adsorbé sur la boue ($mol.g^{-1}$))
- 2 : adsorption/désorption des HAP sur la boue
- 3 : association des HAP avec des monomères de surfactant dans la phase aqueuse
- 4 : association des HAP avec des monomères de surfactant adsorbés sur la boue
- 5 : adsorption/désorption des HAP sur les parois du récipient
- 6 : adsorption/désorption des HAP associés aux monomères sur les parois du récipient
- 7 : solubilisation des HAP dans la phase aqueuse par les micelles de surfactant.

Le nombre de moles de surfactant adsorbées sur la boue est donné par :

$$n_{surf,ads} = Q_{max} \cdot m_{boue}$$

Le nombre de moles de surfactant solubilisées sous la forme de monomères est :

$$n_{mon} = v_{aq} \cdot CMC$$

Par conséquent, on peut donc en déduire le nombre de moles de surfactant présentes dans les micelles :

$$n_{surf,micelle} = n_{total} - Q_{max} \cdot m_{boue} - v_{aq} \cdot CMC$$

avec n_{total} : nombre de moles total de surfactant ajoutées au système.

Les HAP désorbés de la boue peuvent être soit librement dissous dans la phase aqueuse (équilibre 2), soit solubilisés dans les micelles (équilibre 7), soit associés à des monomères (ou dimères et trimères) de surfactants (équilibre 3). En raison de la concentration très élevée en surfactants et de la présence de micelles, il est peu probable que les HAP s'adsorbent sur les parois du récipient (équilibres 5 et 6).

Comme indiqué précédemment, on définit généralement le rapport de solubilisation molaire MSR comme étant le nombre de moles de HAP solubilisées par mole de surfactant ajouté à la solution. Les relations similaires à celle en solution (**chapitre 2**) peuvent être écrites, en

remplaçant CMC par CMC_{eff} pour tenir compte de l'adsorption du surfactant sur la boue. On a donc la relation (d'après *Edwards et al., 1991*) :

$$K_m = \left(1 / S_{HAP, CMC_{eff}} \cdot V_{eau}\right) (MSR / (1 + MSR))$$

Plus la quantité de micelles dans la solution est importante, plus la quantité de HAP solubilisée augmente. Ainsi, une relation linéaire a été observée dans des systèmes surfactant/sol entre la quantité de HAP solubilisée et la concentration en micelles (i.e. $(C_{surf} - CMC_{eff})$) (*Liu et al., 1991 ; Zheng et Obbard, 2002*).

3.4.1.2.2.2. Choix des conditions testées

Dans nos expériences, nous avons choisi un surfactant non ionique de type POE, le Brij-35, car de nombreuses études ont montré qu'il permettait de désorber et de solubiliser les HAP adsorbés sur des sols aussi efficacement que le Triton X-100 et le Tween-80. De plus, les expériences préliminaires réalisées en solution aqueuse (**chapitre 2**) ont montré que le Brij-35 à $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (concentration dix fois inférieure à sa CMC), tout en solubilisant les HAP, permettait leur dégradation par les radicaux hydroxyles. Enfin, bien que son pouvoir de solubilisation soit inférieur à celui du Brij-30 et du polyoxyéthylène (10) lauryl éther, le Brij-35 a une densité d'adsorption plus faible sur les matrices que les deux autres surfactants de la même famille.

La boue d'Achères ayant une teneur en matière organique de 36%, il est légitime de supposer que la densité d'adsorption du Brij-35 sur la boue, à des concentrations supérieures à la CMC_{eff} (i.e. Q_{max}), est proche des valeurs trouvées dans les deux études sur les sols décrites précédemment, à savoir environ $3,5 \text{ mg.g}^{-1}$ ou $2,92 \times 10^{-6} \text{ mol.g}^{-1}$ (*Zheng et Obbard, 2002 ; Yeom et al., 1996*).

Il est possible d'estimer la CMC_{eff} dans nos conditions d'après la relation :

$$CMC_{eff} = CMC + Q_{max} (m_{sol} / v_{aq})$$

On a : $CMC = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; $Q_{max} = 2,92 \times 10^{-6} \text{ mol.g}^{-1}$; $m_{sol} = 2 \text{ g}$; $v_{aq} = 20 \times 10^{-3} \text{ L}$.

Il s'ensuit une CMC_{eff} estimée à $3,9 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, en accord avec la valeur de $3,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ reportée par *Zheng et Obbard (2002)*.

Deux séries d'expériences ont été réalisées. Dans un premier temps, nous avons étudié l'effet du Brij-35, à des concentrations supérieures à la CMC_{eff} (10^{-3} et $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$), sur la désorption des HAP naturellement présents dans la boue. Puis nous avons réalisé les mêmes expériences après avoir dopé la boue avec les trois HAP à $0,4 \text{ mg.kg}^{-1}$ MS de chaque HAP,

pour estimer le pouvoir de solubilisation du Brij-35 sur des HAP fraîchement ajoutés en s'affranchissant des effets de matrice. Les différents résultats obtenus pour les expériences en présence de Brij-35 sont résumés dans le **Tableau 3.3** ci-dessous.

Tableau 3.3 : Rendements de récupération (%) des trois HAP dans la boue et dans la phase aqueuse après 5 jours d'agitation des différentes suspensions aqueuses de boue, dopée ou non dopée, en présence de Brij-35, à pH 3 (n=2, RSD%).

Milieu	Phase	Boue non dopée			Boue dopée ^a		
		Fla	BbF	BaP	Fla	BbF	BaP
Brij-35 10 ⁻³ mol.L ⁻¹	boue	82,1 (11,4 ^b)	98,2 (8,7)	100,8 (5,4)	104,4 (0,4)	91,3 (1,7)	89,6 (3,4)
	solution	N.D. ^c	N.D.	N.D.	0,2 (85,5)	0,0 (141,4)	N.D.
	Total	82,1 (11,4)	98,2 (8,7)	100,8 (5,4)	104,6 (0,2)	91,3 (1,8)	89,6 (3,4)
Brij-35 10 ⁻² mol.L ⁻¹	boue	85,3 (0,4)	86,7 (8,2)	86,8 (7,0)	92,3 (6,8)	82,6 (3,4)	84,4 (2,2)
	solution	9,9 (4,9)	10,2 (15,2)	5,0 (4,2)	12,1 (6,1)	9,9 (0,9)	7,3 (1,1)
	Total	95,2 (0,2)	96,9 (5,7)	91,8 (6,4)	104,4 (6,7)	92,5 (3,1)	91,7 (2,0)

Conditions : 2 g de boue sèche dans un volume total de 20 mL de solution aqueuse en présence de Brij-35 à 10⁻³ mol.L⁻¹ ou 10⁻² mol.L⁻¹, à pH 3 ; 5 jours d'agitation à l'obscurité.

^a2 g de boue sèche dopés avec 0,4 mg.kg⁻¹ MS de chaque HAP. Les rendements sont alors calculés sur la totalité de la concentration en HAP (natifs + rajoutés).

^bLes valeurs entre parenthèses et en italique correspondent aux coefficients de variation relatifs (RSD en %).

^cN.D. : non détecté.

3.4.1.2.2.3. Désorption de la boue non dopée

○ Brij-35 à 10⁻³ mol.L⁻¹

Dans une suspension aqueuse de boue non dopée en présence de Brij-35 à 10⁻³ mol.L⁻¹ à pH 3, on obtient les mêmes résultats qu'en l'absence de surfactant (voir **Figure 3.5**) après 5 jours d'agitation. En effet, aucun des trois HAP n'est détecté dans le surnageant et on récupère dans la matrice 82,1% (RSD=11,4%), 98,2% (RSD=8,7%) et 100,8% (RSD=5,4%) du fluoranthène, du benzo[b]fluoranthène et du benzo[a]pyrène, respectivement (**Tableau 3.3**). Il y a donc la même quantité de fluoranthène désorbée en l'absence et en présence de surfactant, mais elle n'est pas détectée dans la phase aqueuse alors qu'elle correspond à une concentration supérieure à la limite de détection et de quantification. Il est possible que cela soit dû à l'adsorption du fluoranthène, soit libre, soit associé à des monomères de surfactant, sur les parois du récipient.

Par conséquent, bien que le Brij-35 soit présent à une concentration dix fois supérieure à sa concentration micellaire critique, il ne permet pas d'améliorer la désorption des HAP, ni de

solubiliser la fraction de fluoranthène désorbée. Ceci est sûrement dû au fait qu'une partie du Brij-35 est adsorbée sur la matrice, ce qui diminue sa concentration en solution. Toutefois, la concentration rajoutée étant supérieure à la CMC_{eff} estimée (d'un facteur 2,5), il devrait y avoir formation de micelles en solution. En tenant compte de la valeur précédente de Q_{max} , pour une suspension aqueuse de 2 g de boue sèche dans 20 mL de solution aqueuse de Brij-35 à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, il resterait $7,1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de Brij-35 dans la phase aqueuse (ce qui est supérieur à la CMC), et il y aurait environ 30% du surfactant adsorbés sur la boue. Dans ce cas, même si la concentration en micelles n'est pas assez élevée pour permettre la solubilisation du benzo[a]pyrène et du benzo[b]fluoranthène, elle devrait théoriquement permettre la solubilisation du fluoranthène désorbé. Or, on ne détecte rien dans la phase aqueuse.

Cependant, ces valeurs ne sont que des estimations puisque l'on ne sait pas si on peut transposer le modèle décrit à partir des sols à la boue. En effet, les boues sont généralement plus hydrophobes que les sols, et donc susceptibles peut-être de conduire à une quantité de surfactant adsorbée plus importante. Il est possible que, pour notre système Brij-35/boue, la CMC_{eff} réelle soit supérieure à celle que l'on a estimée. On peut ainsi supposer que, soit la concentration initiale en Brij-35 est insuffisante (i.e. $< CMC_{\text{eff}}$ réelle), soit la concentration en surfactant ajoutée est suffisante mais le nombre de micelles formées en solution reste faible. Dans ce dernier cas, aucun HAP n'étant détecté dans la phase aqueuse, il est possible que la concentration en fluoranthène solubilisée soit inférieure à la limite de détection de l'HPLC-FD.

○ *Brij-35 à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$*

En présence de Brij-35 à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ à pH 3, on observe une faible mais nette désorption des trois HAP de la boue non dopée après 5 jours d'agitation (**Tableau 3.3**). On peut donc en déduire qu'à cette concentration il y a formation de micelles en solution. En effet, en se basant sur une densité maximale d'adsorption du surfactant de $3,5 \text{ mg.g}^{-1}$, l'adsorption devient négligeable dans ces conditions (i.e. 2,9% de la quantité initiale de surfactant), et la concentration du surfactant restant en solution serait de $9,7 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, soit presque cent fois la CMC.

Les résultats obtenus confirment cette hypothèse. En effet, comme dans les expériences précédentes, il reste 85,3% du fluoranthène dans la matrice. Par contre, on récupère environ 10% du fluoranthène dans le surnageant. Ces molécules de fluoranthène sont probablement solubilisées par les micelles, ce qui empêche leur adsorption sur les parois du récipient. Les

5% de fluoranthène restants non récupérés peuvent être dus à des pertes lors du traitement du surnageant (c'est-à-dire, lors de la centrifugation et de l'extraction sur phase solide).

Il semble donc que la présence du Brij-35 à des concentrations élevées (cent fois la concentration micellaire critique) permette la formation de micelles en solution, ce qui améliore la solubilité des HAP. Pour le benzo[b]fluoranthène et le benzo[a]pyrène, on ne récupère plus que 87% environ des deux HAP dans la boue. Il y aurait donc environ 13% du benzo[b]fluoranthène et du benzo[a]pyrène désorbés de la boue. Cependant, on ne récupère que 10,2% du benzo[b]fluoranthène et 5,0% du benzo[a]pyrène dans le surnageant. Comme dans le cas du fluoranthène, les pertes peuvent être dues au traitement et notamment à l'extraction sur phase solide. La quantité de benzo[a]pyrène désorbée correspond à sa solubilité dans l'eau, c'est-à-dire environ $4 \mu\text{g.L}^{-1}$. Par contre, la désorption du benzo[b]fluoranthène observée est environ trois fois supérieure à sa solubilité dans l'eau pure. La présence de micelles permet donc de désorber les HAP, de les maintenir solubilisés dans la phase aqueuse et enfin, d'augmenter leur solubilité en solution aqueuse. L'étude de Yeom et al. (1995) confirme nos résultats. En effet, pour une concentration en Triton X-100 (qui a une réactivité similaire à celle du Brij-35) de $7,7 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, ils ont observé 5% de désorption du benzo[a]pyrène naturellement présent dans un sol fortement contaminé ($C_0=43 \text{ mg.kg}^{-1}$). Cependant, elle ne permet pas d'améliorer la désorption du fluoranthène. Ceci peut être dû à la compétition entre le fluoranthène et les deux autres HAP (le benzo[b]fluoranthène et le benzo[a]pyrène) qui sont plus hydrophobes et qui interagissent préférentiellement avec les micelles. D'autre part, il peut y avoir compétition avec les constituants de la matrice qui peuvent être solubilisés par le Brij-35.

En conclusion, l'ajout de Brij-35 à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ne permet qu'une faible désorption des HAP natifs de la boue bien que sa concentration initiale soit élevée (i.e. $100 \times \text{CMC}$ et $25 \times \text{CMC}_{\text{eff}}$). Il est donc vraisemblable qu'une quantité importante de surfactant s'adsorbe sur la boue, et que la quantité maximale de surfactant adsorbée pour la boue soit plus élevée que pour les sols, d'où une CMC_{eff} réelle plus élevée que la CMC_{eff} estimée, et par suite une concentration en micelles dans la solution insuffisante. En outre, cette adsorption conduit d'une part à une augmentation de la teneur en carbone organique de la boue, et d'autre part à la formation d'une couche à la surface de la boue, ces deux phénomènes étant susceptibles de rendre la désorption des HAP difficile. Des études complémentaires seraient nécessaires pour valider ces hypothèses.

3.4.1.2.2.4. Désorption de la boue dopée

Nous avons ensuite réalisé les mêmes expériences que précédemment, mais en rajoutant à la boue des HAP (ajout de $0,4 \text{ mg.kg}^{-1}$ MS de chaque HAP). Le pourcentage en HAP ajouté par rapport à la teneur en HAP totale (i.e. HAP natifs + HAP ajoutés) est de 25,0% pour le fluoranthène, 48,2% pour le benzo[b]fluoranthène et 56,3% pour le benzo[a]pyrène. L'objectif de ces expériences est de s'affranchir des interactions solutés-matrice pour les HAP rajoutés lors du dopage, et ainsi de mieux mettre en évidence l'effet du Brij-35 sur la solubilisation de ces HAP.

○ *Brij-35 à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$*

En présence de Brij-35 à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ à pH 3, on n'observe que des traces de fluoranthène dans le surnageant ($<0,2\%$, qui doivent correspondre à des molécules de fluoranthène associées aux monomères de surfactant) et on récupère la totalité du fluoranthène dans la matrice après 5 jours d'agitation, contrairement aux expériences avec la boue non dopée où on ne récupérerait que 82% environ du fluoranthène et qui dénotaient une légère désorption du fluoranthène de la boue (**Tableau 3.3**). Il y a donc adsorption du fluoranthène fraîchement ajouté sur la matrice bien que la concentration de fluoranthène ajouté soit largement inférieure à sa solubilité dans l'eau. Le fluoranthène a donc une forte affinité avec la boue même sans avoir été en contact préalable avec cette boue. Par contre, on ne récupère que 90% environ du benzo[b]fluoranthène et du benzo[a]pyrène total dans la matrice, et comme les 10% manquants ne sont pas détectés dans le surnageant, on peut supposer qu'ils sont adsorbés sur les parois du flacon.

○ *Brij-35 à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$*

Les résultats en présence de Brij-35 à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ sont similaires à ceux obtenus pour la boue non dopée (**Tableau 3.3**). Donc, dans les expériences avec la boue non dopée, il est vraisemblable qu'il devait y avoir saturation de la phase aqueuse, c'est-à-dire que la faible désorption observée n'était pas due aux fortes interactions des HAP avec la matrice qui empêchent leur désorption, mais au fait que la concentration en micelles dans la phase aqueuse est faible et que le maximum de solubilisation est atteint. On peut émettre l'hypothèse que, dans le cas des boues dopées, il n'y a pas désorption des HAP naturellement présents dans la boue, mais que les HAP solubilisés dans les micelles en solution sont préférentiellement des HAP fraîchement ajoutés, compte tenu des fortes interactions entre la matrice et les HAP natifs.

La **Figure 3.13** est une superposition des chromatogrammes obtenus lors de l'analyse des phases aqueuses après 5 jours d'agitation de la boue en présence d'eau à pH 3 et de Brij-35 à 10^{-3} et 10^{-2} mol.L⁻¹ (pH 3).

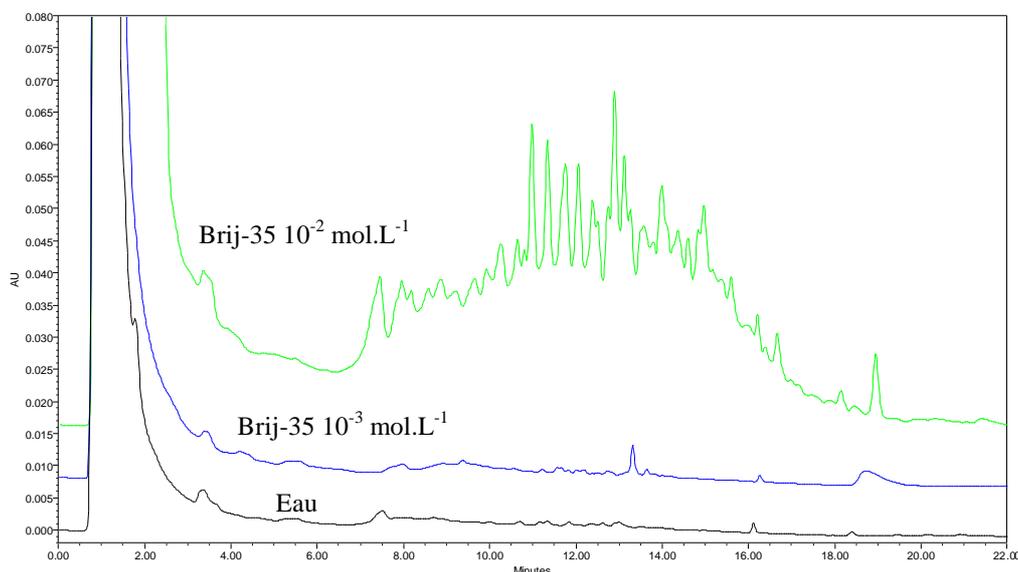


Figure 3.13 : Chromatogrammes obtenus après analyse de la phase aqueuse, au bout de 5 jours d'agitation de la boue en présence d'eau et de Brij-35 à 10^{-3} et 10^{-2} mol.L⁻¹ (pH 3).

Les chromatogrammes dans l'eau pure et en présence de Brij-35 à 10^{-3} mol.L⁻¹ sont similaires donc il semblerait que cette concentration de surfactant ne permette pas la formation de micelles en solution. Par contre, avec une concentration 10 fois plus élevée en Brij-35, une grande quantité de composés est désorbée et solubilisée dans la phase aqueuse, vraisemblablement en raison de la présence de micelles en solution. L'hypothèse que la boue a un pouvoir adsorbant vis-à-vis d'un surfactant non ionique plus important que par rapport à un sol est confirmée. La CMC_{eff} doit donc être supérieure à 10^{-3} mol.L⁻¹.

3.4.1.3. Conclusions

Nos résultats montrent tout d'abord que, à la fois les HAP naturellement présents, et ceux fraîchement ajoutés à la boue ont une très forte affinité avec cette dernière. Ce résultat était attendu en raison de la forte teneur en matière organique de la boue utilisée (36%). Ceci risque donc de poser problème par la suite car les HAP peuvent ne pas être accessibles aux espèces réactives générées par le réactif de Fenton et être donc difficilement dégradés.

La présence d'un solvant organique tel que l'éthanol permet de désorber significativement les trois HAP (>50%). Toutefois, une fraction non désorbable du benzo[a]pyrène naturellement

présent dans la boue a pu être mise en évidence. L'ajout d'un surfactant non ionique tel que le Brij-35 ne permet qu'une faible désorption des trois HAP (<15%) et ce, à une concentration cent fois supérieure à sa concentration micellaire critique. Le surfactant sous forme monomère ou micellaire s'adsorbant à la surface de la matrice, les micelles peuvent ne pas être formées en solution ou très faiblement d'où un faible pouvoir de solubilisation et de désorption du surfactant. Le choix du surfactant est donc primordial pour une réhabilitation satisfaisante par lessivage de matrices contaminées par des polluants organiques. En effet, il doit permettre une extraction optimale des polluants, tout en minimisant, d'une part les pertes dues à l'adsorption du surfactant sur la matrice, d'autre part la précipitation et la formation de mousse.

Il serait intéressant d'étudier d'autres surfactants afin d'améliorer la désorption des HAP. Nous voulions tester le SDS car des études ont montré qu'en désorbant les HAP présents dans des sols contaminés, il permettait d'améliorer leur dégradation (*Lee et al., 1998*). Mais en raison de problèmes analytiques liés à la nature même du SDS, surfactant anionique, nous avons abandonné ce choix. L'étude d'un mélange de surfactants est également envisageable, Zhu et Feng (2003) ayant montré que la solubilisation des HAP dans un mélange binaire de surfactants anionique et non ionique (SDS/Brij-35 et SDS/Triton X-100) était plus élevée qu'en présence du surfactant seul, grâce à la formation de micelles mixtes qui modifient les valeurs des CMC dans le système.

3.4.2. Application du réactif de Fenton à des suspensions aqueuses de boue

Dans un premier temps, nous avons choisi d'appliquer le réactif de Fenton à des suspensions aqueuses de boue et à des concentrations peu élevées en réactifs (H_2O_2 et Fe^{2+}) pour des raisons de sécurité, la réaction radicalaire en chaîne étant exothermique et pouvant devenir explosive pour de fortes concentrations en réactifs. Une étape préalable de désorption est donc nécessaire pour que les HAP soient accessibles à l'oxydation par les radicaux hydroxyles qui, avec des conditions diluées en réactif de Fenton, sont générés en solution aqueuse. Nous n'avons pas réalisé d'expériences avec l'éthanol bien que quelques études aient montré que l'oxydation des HAP dans des sols était possible en présence de ce solvant organique (*Lee et al., 1998 ; Lee et Hosomi, 2001a ; Lee et Hosomi, 2001b ; Lee et al., 2002*). En effet, les concentrations des HAP dans les boues que nous utilisons sont de l'ordre de $1 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ MS}$, beaucoup plus faibles que les concentrations utilisées dans les études citées (20 à $500 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ MS}$). Par conséquent, l'éthanol sera fortement en compétition avec les HAP pour réagir avec

les radicaux OH^\bullet , ce qui peut inhiber leur dégradation comme l'ont montré les résultats dans le **chapitre 2**. Les expériences avec les concentrations peu élevées en peroxyde d'hydrogène et en ions ferreux ont donc été conduites en présence d'une solution aqueuse de Brij-35 à 10^{-3} et 10^{-2} mol.L⁻¹, à pH 3.

Dans un deuxième temps, nous avons appliqué le réactif de Fenton à des concentrations élevées en peroxyde d'hydrogène à des suspensions aqueuses de boue sans ajout de co-solvant et sans modification du pH. Dans ces conditions, nous avons étudié l'effet de la nature de la matrice en comparant les rendements d'oxydation obtenus pour la boue de la station d'épuration d'Achères, le sol de Pierrelaye et le sédiment de la Ria de Aveiro.

3.4.2.1. En présence de Brij-35 à pH 3 et à des concentrations peu élevées en réactif de Fenton

Dans un premier temps, nous avons appliqué le réactif de Fenton à des concentrations peu élevées en réactifs, c'est-à-dire avec des concentrations initiales de 3×10^{-4} mol.L⁻¹ en ions ferreux et de 3×10^{-3} mol.L⁻¹ en peroxyde d'hydrogène, à une suspension de boue non dopée après 3 jours d'agitation en présence d'une solution aqueuse de Brij-35 à 10^{-2} mol.L⁻¹ à pH 3. En effet, les expériences précédentes ont mis en évidence une faible mais nette désorption des HAP naturellement présents dans la boue après 5 jours d'agitation dans ce milieu. Le réactif de Fenton est ajouté après 3 jours d'agitation en présence du surfactant pour permettre au système d'atteindre l'équilibre. Il est intéressant de constater que le pH de la solution, initialement de 3, passe à 6,7 après 3 jours d'agitation avec la boue. Par conséquent, le fer(II) ajouté réagit probablement sous la forme $\text{Fe}(\text{OH})^+$, favorisée à pH neutre et qui décompose plus rapidement le peroxyde d'hydrogène pour générer le radical hydroxyle que l'ion Fe^{2+} (**chapitre 2**).

Après 48 h de réaction, si l'on compare le rendement de récupération total de chaque HAP après application du réactif de Fenton (**Figure 3.14b**) et sans réactif de Fenton (**Figure 3.14a**), aucune disparition significative des trois HAP n'est observée. D'autre part, on constate que les rendements de récupération des trois HAP dans la phase aqueuse avec ou sans ajout du réactif de Fenton sont identiques. Le réactif de Fenton, dans ces conditions, ne permet donc pas de dégrader les HAP solubilisés en solution par le surfactant non ionique.

L'hypothèse la plus probable est que les espèces réactives (i.e. les radicaux hydroxyles) sont générés en concentrations trop faibles pour pouvoir dégrader les HAP, eux-mêmes présents à de très faibles concentrations dans la phase aqueuse (entre $1,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le benzo[a]pyrène

et $14 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le fluoranthène). Ainsi, il peut y avoir compétition avec les molécules de surfactants et la matière organique dissoute qui sont en concentrations plus élevées que les HAP. En effet, les constantes de vitesse de réaction de OH^\bullet avec la matière organique dissoute mesurées dans de nombreux échantillons d'eaux naturelles sont de l'ordre de $0,83$ à $5,83 \times 10^{-3} \text{ .(mol de C/L)}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Goldstone et al., 2002). Les espèces réactives générées sont donc probablement consommées avant d'avoir pu réagir avec les HAP qui sont, soit adsorbés sur la boue, soit solubilisés dans les micelles. De plus, les HAP solubilisés dans les micelles peuvent ne pas être accessibles aux espèces réactives.

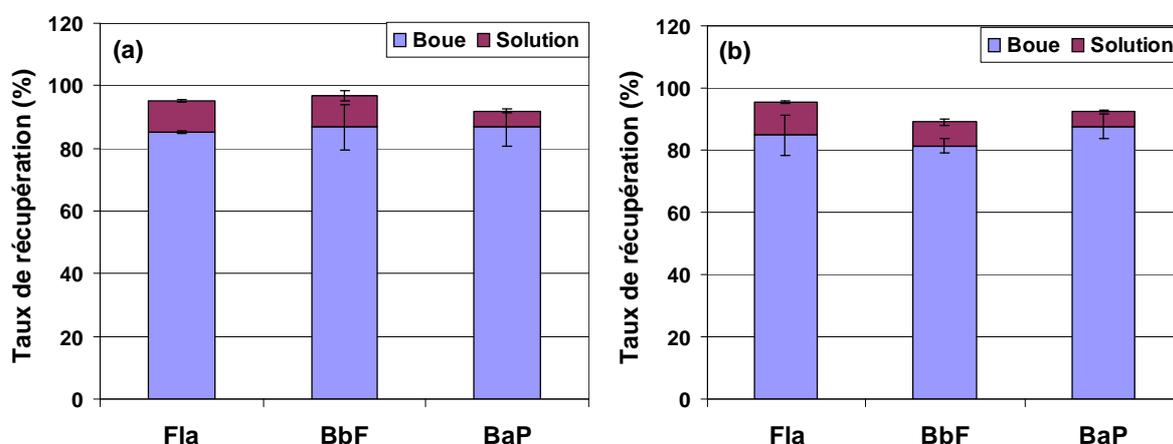


Figure 3.14 : Rendements de récupération (%) des trois HAP dans la boue et dans la phase aqueuse (n=2, \pm écart-type) : (a) après 5 jours d'agitation de la suspension aqueuse de boue non dopée en présence de Brij-35 à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, à pH 3 (b) après application du réactif de Fenton (durée de réaction 48 h) à la boue non dopée préalablement agitée pendant 3 jours avec une solution de Brij-35 à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, à pH 3.

Conditions : 2 g de boue sèche dans un volume total de 20 mL de solution aqueuse de Brij-35 à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et à pH 3 ; ajout du réactif de Fenton après 3 jours d'agitation ; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; 48 h de réaction à l'obscurité.

Nous avons réalisé une deuxième série d'expériences avec des concentrations trois fois et cent fois plus élevées en ions ferreux et en peroxyde d'hydrogène, respectivement, que dans l'expérience précédente. Le réactif de Fenton est donc appliqué à des concentrations initiales en ions ferreux et en peroxyde d'hydrogène de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Fe}^{2+}]_0 = 300$), après trois jours d'agitation en présence du Brij-35 à 10^{-3} ou $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ pour permettre au système d'atteindre l'équilibre. Les expériences ont été réalisées sur de la boue fraîchement dopée avec un mélange des trois HAP à $0,4 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ MS}$ de chaque HAP, car les HAP ajoutés sont moins fortement adsorbés sur la matrice que les HAP natifs et sont, par conséquent, plus susceptibles d'être dégradés.

En présence de Brij-35 à 10^{-3} mol.L⁻¹, après 48 h de réaction, on n'observe aucune disparition du benzo[b]fluoranthène et du benzo[a]pyrène. Par contre, une faible disparition du fluoranthène (environ 12% du fluoranthène total) est observée (**Figure 3.15**).

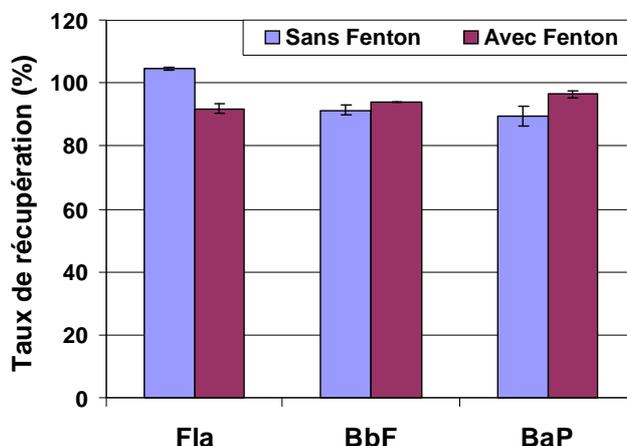


Figure 3.15 : Rendements de récupération (%) des trois HAP dans la boue dopée après 5 jours d'agitation en présence de Brij-35 à 10^{-3} mol.L⁻¹, à pH 3, et après application du réactif de Fenton (durée de réaction 48 h) à la boue dopée préalablement agitée pendant 3 jours avec une solution de Brij-35 à 10^{-3} mol.L⁻¹, à pH 3 (n=2, \pm écart-type).

Conditions : 2 g de boue sèche dopée avec un mélange des trois HAP à 0,4 mg.kg⁻¹ MS de chaque HAP, dans un volume total de 20 mL de solution aqueuse de Brij-35 à 10^{-3} mol.L⁻¹ et à pH 3 ; ajout du réactif de Fenton après 3 jours d'agitation ; $[Fe^{2+}]_0 = 10^{-3}$ mol.L⁻¹ ; $[H_2O_2]_0 = 0,3$ mol.L⁻¹ ; 48 h de réaction à l'obscurité.

Les mêmes résultats sont obtenus en présence de Brij-35 à 10^{-2} mol.L⁻¹ (**Figure 3.16**). Dans ces conditions, on observe une disparition d'environ 16% du fluoranthène total.

Dans les deux cas, il est possible qu'il y ait dégradation des molécules de fluoranthène ajoutées et faiblement adsorbées à la surface de la matrice ou présentes en solution. La concentration en fluoranthène ajouté correspondant à 25% du fluoranthène total, après application du réactif de Fenton, il y aurait donc disparition d'environ 48 et 64% du fluoranthène fraîchement ajouté en présence de Brij-35 à 10^{-3} et 10^{-2} mol.L⁻¹ respectivement. Cependant, il est étonnant que le benzo[a]pyrène fraîchement ajouté ne soit pas également dégradé, les expériences en solutions aqueuses (**chapitre 2**) ayant montré que la dégradation du benzo[a]pyrène était rapide et totale alors que celle du fluoranthène était beaucoup plus lente et limitée. Il est probable que le benzo[a]pyrène et le benzo[b]fluoranthène fraîchement ajoutés, en raison de leur fort caractère hydrophobe, soient adsorbés sur les parois du récipient ou sur la matrice. Par conséquent, dans ces conditions, ils ne seraient pas accessibles aux espèces réactives formées en solution aqueuse.

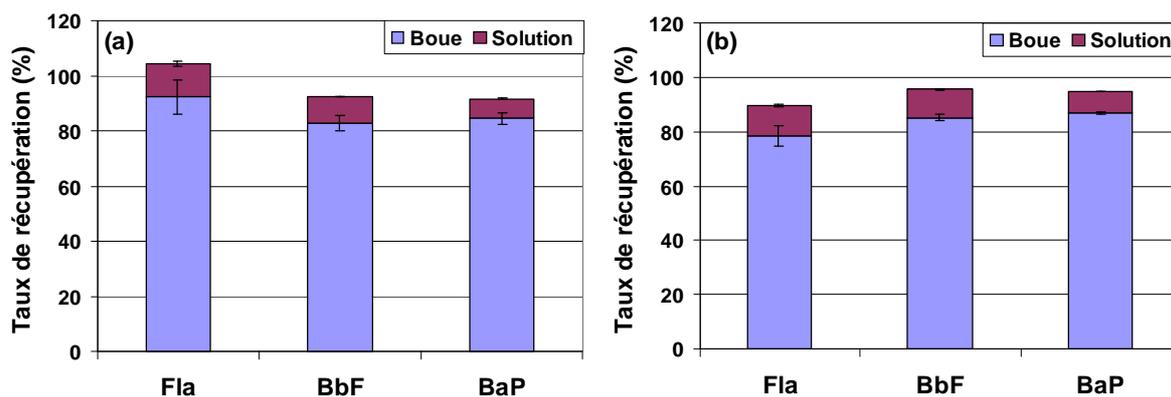


Figure 3.16 : Rendements de récupération (%) des trois HAP dans la boue et dans la phase aqueuse (n=2, \pm écart-type) : (a) après 5 jours d'agitation de la suspension aqueuse de boue dopée en présence de Brij-35 à 10^{-2} mol.L⁻¹, à pH 3 (b) après application du réactif de Fenton (durée de réaction 48 h) à la boue dopée préalablement agitée pendant 3 jours avec une solution de Brij-35 à 10^{-2} mol.L⁻¹, à pH 3.

Conditions : 2 g de boue sèche dopée avec un mélange des trois HAP à $0,4 \text{ mg.kg}^{-1}$ MS de chaque HAP, dans un volume total de 20 mL de solution aqueuse de Brij-35 à 10^{-2} mol.L⁻¹ et à pH 3 ; ajout du réactif de Fenton après 3 jours d'agitation ; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 10^{-3}$ mol.L⁻¹ ; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,3$ mol.L⁻¹ ; 48 h de réaction à l'obscurité.

Les rendements de récupération des trois HAP dans la phase aqueuse en présence de Brij-35 à 10^{-2} mol.L⁻¹ étant identiques avec ou sans réactif de Fenton (**Figure 3.16a et 3.16b**), on peut donc en conclure que les molécules de surfactant sont peu consommées par les espèces réactives générées par le réactif de Fenton, vraisemblablement en raison d'une cinétique lente. Ceci est en accord avec les résultats obtenus lors de l'oxydation des HAP en milieu aqueux en présence de ce surfactant comme co-solvant (**chapitre 2**), puisque seule une faible compétition du Brij-35 par rapport aux HAP vis-à-vis des radicaux OH^\bullet avait pu être observée.

Dans l'étude sur l'effet des concentrations initiales en réactif de Fenton sur l'oxydation des trois HAP en solution aqueuse (**chapitre 2**), nous avons constaté que la concentration initiale en ions ferreux était limitante, ces derniers étant lentement régénérés par les composés parents et les produits d'oxydation formés. Nous avons donc choisi d'ajouter le fer(II) à une concentration initiale dix fois supérieure à celle de la deuxième série d'expériences. Le réactif de Fenton est donc appliqué à des concentrations initiales en ions ferreux et en peroxyde d'hydrogène de 10^{-2} mol.L⁻¹ et $0,3$ mol.L⁻¹ respectivement, ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Fe}^{2+}]_0 = 30$). De plus, il est ajouté après seulement 3 heures d'agitation au lieu de trois jours, en présence du Brij-35 à 10^{-3} ou 10^{-2} mol.L⁻¹. Comme précédemment, la boue est fraîchement dopée avec $0,4 \text{ mg.kg}^{-1}$

MS de chaque HAP, les expériences ayant mis en évidence une nette disparition du fluoranthène fraîchement ajouté.

En présence de Brij-35 à 10^{-3} mol.L⁻¹, après 117 h de réaction, les résultats montrent une disparition sensible du fluoranthène et du benzo[a]pyrène. Par contre, aucune disparition significative du benzo[b]fluoranthène n'est observée (**Figure 3.17**).

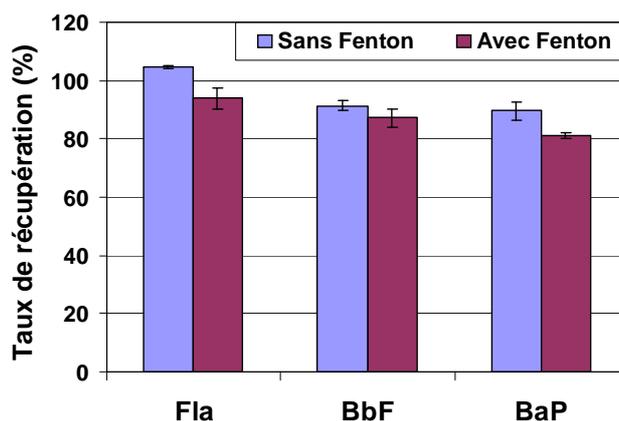


Figure 3.17 : Rendements de récupération (%) des trois HAP dans la boue après 5 jours d'agitation de la suspension aqueuse de boue dopée en présence de Brij-35 à 10^{-3} mol.L⁻¹, à pH 3, et après application du réactif de Fenton (durée de réaction 117 h) à la boue dopée préalablement agitée pendant 3 h avec une solution de Brij-35 à 10^{-3} mol.L⁻¹, à pH 3 (n=2, ± écart-type).

Conditions : 2 g de boue sèche dopée avec un mélange des trois HAP à $0,4$ mg.kg⁻¹ MS de chaque HAP, dans un volume total de 20 mL de solution aqueuse de Brij-35 à 10^{-3} mol.L⁻¹ et à pH 3 ; ajout du réactif de Fenton après 3 h d'agitation ; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 10^{-2}$ mol.L⁻¹ ; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,3$ mol.L⁻¹ ; 117 h de réaction à l'obscurité.

Des résultats similaires sont obtenus en présence de Brij-35 à 10^{-2} mol.L⁻¹ (**Figure 3.18**).

On observe les mêmes rendements de disparition pour le fluoranthène (environ 12 à 14% du fluoranthène total, soit 48 à 56% du fluoranthène fraîchement ajouté) que précédemment. L'ajout d'une concentration plus élevée en ions ferreux ne permet donc pas d'améliorer la disparition du fluoranthène. Ceci peut s'expliquer par les réactions de compétition avec le benzo[a]pyrène. En effet, dans ces conditions, 11 à 13% du benzo[a]pyrène total, soit 20 à 23% du benzo[a]pyrène ajouté, sont dégradés. A nouveau, en présence de Brij-35 à 10^{-2} mol.L⁻¹, quelle que soit l'expérience (boue dopée ou non dopée, avec ou sans réactif de Fenton), en fin d'expérience (5 jours), on récupère la même quantité de HAP solubilisés dans la phase aqueuse, confirmant le fait que le réactif de Fenton dégrade lentement le Brij-35.

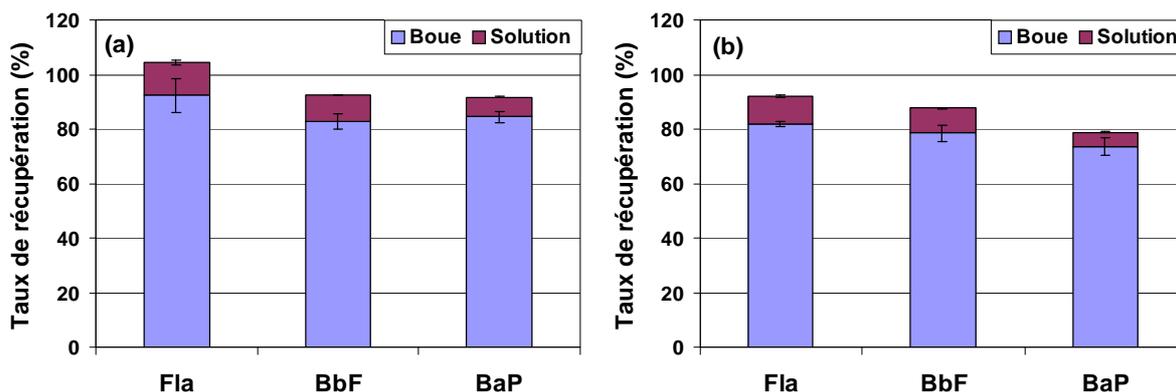
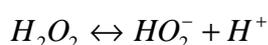
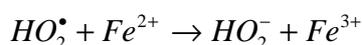
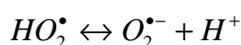
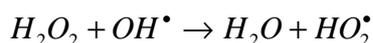


Figure 3.18 : Rendements de récupération (%) des trois HAP dans la boue et dans la phase aqueuse (n=2, ± écart-type) : (a) après 5 jours d'agitation de la suspension aqueuse de boue dopée en présence de Brij-35 à 10^{-2} mol.L⁻¹, à pH 3 (b) après application du réactif de Fenton (durée de réaction 117 h) à la boue dopée préalablement agitée pendant 3 h avec une solution de Brij-35 à 10^{-2} mol.L⁻¹, à pH 3.

Conditions : 2 g de boue sèche dopée avec 0,4 mg.kg⁻¹ MS de chaque HAP, dans un volume total de 20 mL de solution aqueuse de Brij-35 à 10^{-2} mol.L⁻¹ et à pH 3 ; ajout du réactif de Fenton après 3 h d'agitation ; $[Fe^{2+}]_0 = 10^{-2}$ mol.L⁻¹ ; $[H_2O_2]_0 = 0,3$ mol.L⁻¹ ; 117 h de réaction à l'obscurité.

3.4.2.2. En solution aqueuse pure sans modification du pH et à des concentrations élevées en peroxyde d'hydrogène

Dans une étude récente, Watts et al. (2002) ont montré que l'ajout d'une concentration très élevée en peroxyde d'hydrogène (15 mol.L⁻¹) conduisait à une minéralisation efficace (>70%) et rapide (24 h) du benzo[a]pyrène adsorbé sur un sol contaminé ou présent dans une phase liquide non aqueuse. Dans ces conditions, l'étape de désorption n'est plus une étape limitante. Les espèces réactives générées selon les réactions ci-dessous, telles que le radical anion superoxyde ($O_2^{\bullet-}$) et l'anion hydroperoxyde (HO_2^-), jouent un rôle essentiel en tant que réducteurs et nucléophiles (Watts et al., 1999a). Ces deux espèces sont favorisées à des pH élevés, les pKa de HO_2^{\bullet} et H_2O_2 étant respectivement de 4,8 et 11,7.



Dans leur étude, Watts et al. (2002) n'ont pas ajouté de fer(II) dans le milieu, ce qui montre que les minéraux de fer naturellement présents dans le sol catalysent la réaction.

Nous avons donc réalisé des expériences en présence d'un large excès en peroxyde d'hydrogène ($4,9 \text{ mol.L}^{-1}$), avec ou sans ajout d'ions ferreux pour mettre en évidence le rôle éventuel des minéraux de fer naturellement présents dans les matrices étudiées, et sur trois matrices différentes pour étudier l'effet de la nature de la matrice. Les trois matrices étudiées sont la boue d'Achères, le sol de Pierrelaye et le sédiment de la Ria de Aveiro. Leurs caractéristiques sont présentées dans le **Tableau 3.2**. Ces expériences ont été réalisées sans modification du pH, ce dernier étant mesuré après 24 h d'agitation avec ou sans réactif de Fenton. Le peroxyde d'hydrogène est ajouté progressivement (4 ajouts de 2,5 mL de peroxyde d'hydrogène à 30% espacés d'une demi-heure) car la réaction est exothermique. Pour les expériences avec addition de fer, une solution d'ions ferreux est ajoutée à une concentration finale de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. De plus, deux séries d'expériences ont été conduites en parallèle : expériences avec les matrices non dopées et avec les matrices dopées avec $0,4 \text{ mg.kg}^{-1}$ MS de chaque HAP.

Les expériences sans ajout de fer ont été réalisées uniquement sur la boue et le sédiment non dopés qui contiennent respectivement 94 et 30 mg.g^{-1} de fer total, car la teneur en fer du sol n'a pas été déterminée. Par ailleurs, nous avons préalablement réalisé des blancs (i.e. sans matrice) afin de s'assurer que les HAP étaient dégradés après ajout de Fe^{2+} et de H_2O_2 mais pas en l'absence d'ions ferreux.

3.4.2.2.1. Blancs sans matrice

Des expériences en l'absence de matrice (20 mL d'eau milli-Q sans modification du pH dopés avec $40 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ de chaque HAP, correspondant à la désorption des HAP ajoutés à $0,4 \text{ mg.kg}^{-1}$ MS) ont donc été préalablement réalisées avec ajout d'ions ferreux à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et de H_2O_2 à $4,9 \text{ mol.L}^{-1}$. Parallèlement, des expériences sont menées avec ajout de seulement $4,9 \text{ mol.L}^{-1}$ de peroxyde d'hydrogène sans addition de fer(II).

Lors de l'expérience avec ajout des deux réactifs, juste après l'addition de H_2O_2 , on a observé la formation d'un précipité brun, qui se dissout partiellement en cours de réaction pour donner, au bout de 24 h, un dépôt orangé au fond du flacon. Ce précipité brun résulte probablement de l'hydrolyse des ions ferriques. L'étude menée par Utset et al. (2000) confirme cela. En effet, ils ont étudié la dégradation de l'aniline par le réactif de Fenton à un pH initial de 6,6, et ont également observé la formation d'un solide brun qui peut éventuellement se redissoudre du fait d'une diminution du pH au cours de l'oxydation. Ceci est une conséquence de la capacité du fer(III) à former des hydroxydes en libérant des protons en solution selon la réaction ci-dessous (*Gallard et al., 1998*) :



La **Figure 3.19** montre les rendements de récupération pour les trois HAP, obtenus avec et sans ajout d'ions ferreux. Par ailleurs, afin de s'assurer que la disparition en HAP n'est pas due à l'adsorption sur les hydroxydes de fer formés, un contrôle a été réalisé en présence de fer(II) mais sans ajout de H₂O₂.

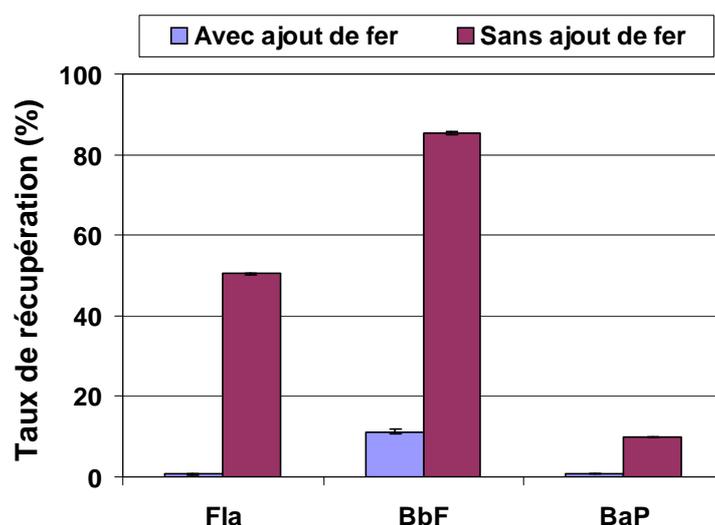


Figure 3.19 : Rendements de récupération (%) des trois HAP après application du réactif de Fenton avec et sans ajout d'ions ferreux à une solution aqueuse sans modification du pH et après 24 h de réaction (n=2 ; ±écart-type).

En présence d'ions ferreux et de peroxyde d'hydrogène, la totalité du fluoranthène et du benzo[a]pyrène est dégradée. Par contre, 10% du benzo[b]fluoranthène ne sont pas dégradés, ce qui confirme le fait que, parmi les trois HAP étudiés, le benzo[b]fluoranthène est le plus réfractaire à l'oxydation par les radicaux OH[•]. Cette expérience montre que, si le benzo[b]fluoranthène était réfractaire à l'oxydation à de faibles concentrations en réactif de Fenton (**chapitre 2**), il peut être oxydé en présence d'une concentration très élevée en réactifs.

En l'absence de fer(II), on constate également une nette disparition du benzo[a]pyrène (90%). De plus, 50 et 10% du fluoranthène et du benzo[b]fluoranthène respectivement semblent dégradés. Ces résultats sont surprenants puisque dans la bibliographie aucune étude ne fait état d'une oxydation directe des HAP par H₂O₂. Par conséquent, nous ne pouvons émettre que des hypothèses sur les éventuelles réactions qui peuvent avoir lieu. Tout d'abord, il est possible que le peroxyde d'hydrogène, relativement instable, se décompose pour former des radicaux susceptibles de dégrader les HAP. D'autre part, la présence de traces de fer peut

catalyser la réaction de Fenton. En effet, bien que l'eau utilisée soit de qualité ultra-pure, on ne peut pas s'affranchir d'une possible contamination par du fer, d'autant que les flacons n'ont pas été rincés au bain acide après chaque utilisation.

3.4.2.2.2. Matrices non dopées

Les rendements de récupération (matrice + phase aqueuse) des trois HAP, obtenus pour la boue et le sédiment avec ou sans ajout de fer(II), sont présentés dans la **Figure 3.20** ci-dessous.

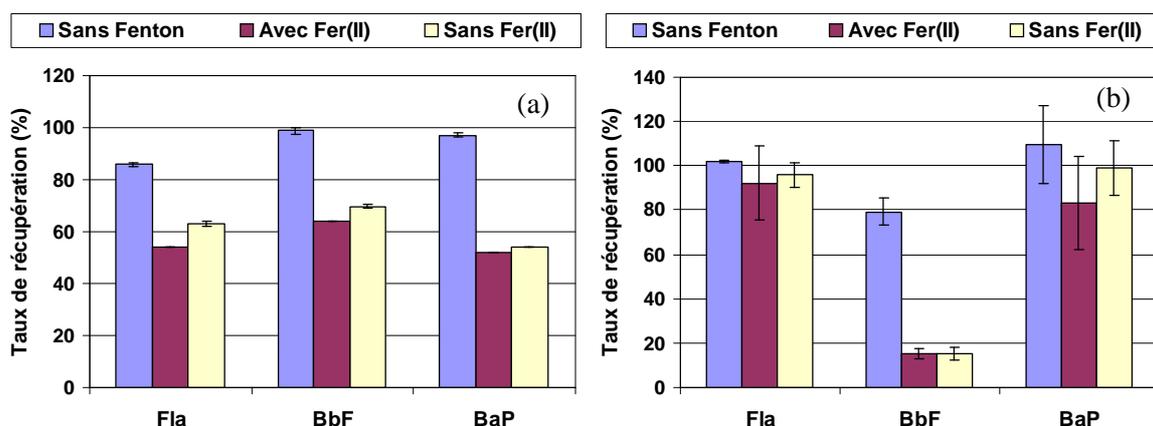


Figure 3.20 : Rendement de récupération total (%) des trois HAP après application du réactif de Fenton (24 h) à des suspensions aqueuses de matrice solide non dopée (n=2, \pm écart-type) : (a) boue (b) sédiment.

Conditions : 2 g de matrice sèche dans un volume total de 20 mL de solution aqueuse ; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 4,9 \text{ mol.L}^{-1}$; pas de modification du pH ; 24 h de réaction à l'obscurité.

Dans toutes les expériences, seules des traces des trois HAP sont détectées dans la phase aqueuse (<5%).

Pour la boue non dopée, avec ajout de fer(II) (**Figure 3.20a**), par rapport à l'expérience sans réactif de Fenton, on observe 20 à 25% de dégradation du fluoranthène, 30 à 35% du benzo[b]fluoranthène et environ 50% du benzo[a]pyrène. Il y a donc une nette disparition des HAP naturellement présents dans la boue malgré la forte teneur en matière organique de celle-ci (36%). La réaction ne semble donc pas limitée par la désorption des HAP. Des résultats similaires sont observés en l'absence de fer(II). En présence d'un large excès de peroxyde d'hydrogène, la réaction de Fenton peut donc être initiée par le fer minéral naturellement présent dans la boue (teneur en fer total égale à 94 mg.g^{-1}) selon le mécanisme décrit dans le **Tableau 3.1**. Les HAP n'étant pas désorbés dans la phase aqueuse, il n'est pas étonnant que l'ajout de fer(II) n'améliore pas la dégradation des HAP. En effet, comme le montre la **Figure 3.1**, il faut que les HAP soient préalablement désorbés dans la phase aqueuse pour pouvoir

être oxydés par les radicaux OH^\bullet générés en solution. Par contre, un radical hydroxyle généré à la surface de la matrice par la réaction des oxydes de fer avec H_2O_2 peut oxyder un HAP adsorbé. Les résultats obtenus étant similaires avec et sans ajout de fer(II), il semblerait que le deuxième mécanisme (i.e. réaction à la surface de la matrice) soit prédominant. Cependant, plus de 50% de chaque HAP demeure réfractaire à la dégradation. Ceci peut s'expliquer par le fait que les HAP natifs peuvent être très fortement adsorbés à la matrice ou isolés dans des micropores, donc non accessibles aux espèces réactives générées. Les expériences sur la désorption des HAP de la boue en présence d'éthanol (**chapitre 3**) avaient d'ailleurs montré que 50% du benzo[a]pyrène ne pouvaient pas être extraits par le solvant organique.

Pour le sédiment d'Aveiro non dopé, comme dans le cas de la boue, on observe des résultats similaires avec et sans ajout d'ions ferreux (**Figure 3.20b**). En effet, dans les deux cas, on note environ 65% de dégradation du benzo[b]fluoranthène. Il semblerait donc que le mécanisme d'oxydation procède majoritairement par des réactions à la surface de la matrice. Cependant, aucune dégradation significative n'est observée pour le fluoranthène et le benzo[a]pyrène.

Enfin, dans le sol non dopé, aucune disparition des trois HAP n'a pu être observée après 24 h de réaction en présence du réactif de Fenton.

Ces résultats peuvent s'expliquer par la différence en teneur en matière organique de chaque matrice étudiée, ainsi que par les concentrations en HAP respectives dans ces matrices. En effet, Bogan et Trbovic (2003) ont montré que la susceptibilité de chaque HAP à l'oxydation chimique par le réactif de Fenton était fonction du carbone organique total pour les sols contenant plus de 5% de carbone organique total, et fortement dépendante de la porosité du sol pour les HAP à plus faible teneur en carbone organique total. Deux modèles ont été établis pour expliquer les mécanismes de séquestration de contaminants hydrophobes dans le sol : le partage des contaminants sur ou dans la matière humique (*Chefetz et al., 2000 ; Karimi-Lotfabad et al., 1996 ; Northcott et Jones, 2001 ; Conte et al., 1987 ; Kacker et al., 2002*) et leur diffusion dans les micropores tri-dimensionnels des particules de sol eux-mêmes (*Johnson et Weber, 2001 ; Ghosh et al., 2001 ; Maruya et al., 1996*). Dans nos expériences, le sédiment et la boue ont une teneur en carbone organique total supérieure à 5%. Les HAP sont donc préférentiellement adsorbés sur la matrice plutôt que localisés dans les micropores. Les résultats montrent une nette dégradation des HAP naturellement présents dans ces matrices en présence d'un large excès en peroxyde d'hydrogène. Par conséquent, l'adsorption des HAP sur la matière organique n'empêche pas leur dégradation dans ces conditions. L'absence de

dégradation du fluoranthène et du benzo[a]pyrène dans le sédiment peut s'expliquer par leurs très faibles concentrations dans la matrice (**Tableau 3.2**). En effet, la concentration en fluoranthène naturellement présent dans le sédiment est environ 70 fois plus faible que dans la boue, et celle du benzo[a]pyrène est plus de 100 fois plus faible. Il est donc possible que ces deux HAP, en plus faibles concentrations dans le sédiment par rapport au benzo[b]fluoranthène, soient préférentiellement localisés à l'intérieur des micropores et que par conséquent, ils ne soient pas accessibles à l'oxydation par les espèces réactives.

Pour le sol, dont la teneur en carbone organique total est inférieure à 5%, et qui contient de faibles concentrations en HAP, ces derniers sont préférentiellement localisés dans les micropores du sol et ne sont donc pas accessibles aux espèces réactives générées par la réaction de Fenton.

3.4.2.2.3. Matrices dopées

Nous avons également appliqué le réactif de Fenton sur les matrices dopées avec $0,4 \text{ mg.kg}^{-1}$ MS de chaque HAP pour s'affranchir des effets de matrice. Cependant, par manque de temps, nous n'avons pas pu réaliser des blancs sans réactif de Fenton et nous n'avons pas pu non plus mener les expériences sans ajout de fer(II).

Le **Tableau 3.4** ci-dessous donne les pourcentages de HAP natifs et ajoutés pour les trois matrices étudiées.

Tableau 3.4 : Pourcentages de HAP natifs et ajoutés dans les expériences réalisées avec les matrices dopées.

Matrice	% HAP	Fla	BbF	BaP
Boue	natifs	75,0	51,8	43,7
	ajoutés	25,0	48,2	56,3
Sol	natifs	21,1	13,9	11,3
	ajoutés	78,9	86,1	88,7
Sédiment	natifs	4,0	23,5	0,8
	ajoutés	96,0	76,5	99,2

Conditions : 2 g de matrice sèche dopés avec $0,4 \text{ mg.kg}^{-1}$ MS de chaque HAP.

Les rendements de récupération obtenus dans la matrice et dans la phase aqueuse pour la boue, le sédiment et le sol après application du réactif de Fenton sont résumés dans le **Tableau 3.5** ci-dessous.

Tableau 3.5 : Rendements de récupération (%) (natifs + ajoutés) des trois HAP dans la matrice et dans la phase aqueuse après application du réactif de Fenton (24 h) à des suspensions aqueuses de boue, de sédiment et de sol dopés, sans modification du pH (n=2).

	Phase	Fla	BbF	BaP
Boue	matrice	62,0 (3,1) ^a	58,0 (4,0)	33,0 (4,1)
	solution	N.D. ^b	N.D.	N.D.
	Total	62,0 (3,1)	58,0 (4,0)	33,0 (4,1)
Sédiment	matrice	2,2 (8,4)	1,7 (3,9)	0,9 (49,7)
	solution	N.D.	0,8 (47,8)	N.D.
	Total	2,2 (8,4)	2,5 (17,9)	0,9 (49,7)
Sol	matrice	14,3 (1,2)	12,6 (4,1)	11,3 (6,9)
	solution	N.D.	0,1 (141,4)	0,1 (20,7)
	Total	14,3 (1,2)	12,7 (4,1)	11,4 (6,9)

Conditions : 2 g de matrice sèche fraîchement dopés avec 0,4 mg.kg⁻¹ MS de chaque HAP dans un volume total de 20 mL de solution aqueuse ; [Fe²⁺]₀ = 10⁻² mol.L⁻¹ ; [H₂O₂]₀ = 4,9 mol.L⁻¹ ; pas de modification du pH ; 24 h de réaction à l'obscurité.

^aLes valeurs entre parenthèses et en italique correspondent aux coefficients de variation relatifs (RSD en %).

^bN.D. : non détecté.

Pour la boue fraîchement dopée, on observe 38% de disparition du fluoranthène total, 42% du benzo[b]fluoranthène total et 67% du benzo[a]pyrène total. D'après le **Tableau 3.4**, on peut émettre l'hypothèse que la totalité du fluoranthène ajoutée (qui représente 25% du fluoranthène total) est dégradée par le réactif de Fenton. Les 13% restants de fluoranthène total dégradé correspondent en fait à la dégradation de 17,3% du fluoranthène naturellement présent dans la boue. L'expérience sur la boue non dopée avait mis en évidence 46% de dégradation du fluoranthène naturellement présent. Pour le benzo[b]fluoranthène, l'ajout représente 48,2% du benzo[b]fluoranthène total. La dégradation observée étant de 42% par rapport au benzo[b]fluoranthène total, la quasi-totalité du benzo[b]fluoranthène ajouté est donc dégradée (87%). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus pour l'expérience témoin sans matrice. Il semblerait donc qu'il n'y ait aucune dégradation du benzo[b]fluoranthène naturellement présent dans la boue alors qu'on observait 36% de disparition avec la matrice non dopée. Les résultats pour le benzo[a]pyrène sont similaires à ceux obtenus pour le fluoranthène, c'est-à-dire que la totalité du benzo[a]pyrène ajouté semble dégradée. Les 10,7% de disparition restants correspondent à la dégradation de 24,5% du benzo[a]pyrène naturellement présent contre 48% pour la boue non dopée.

Pour le sédiment dopé, on observe 97,8 et 97,5% de disparition du fluoranthène et du benzo[b]fluoranthène total (**Tableau 3.5**). D'après le **Tableau 3.4**, il semblerait donc que la totalité du fluoranthène et du benzo[b]fluoranthène ajoutés soient dégradés. En outre, 45% du fluoranthène et 89% du benzo[b]fluoranthène natifs sont également dégradés. Ces résultats sont étonnants puisque pour la matrice non dopée, aucune dégradation significative du fluoranthène n'avait pu être observée. Ceci est probablement dû au très faible pourcentage de fluoranthène natif (4%) par rapport au fluoranthène ajouté. La presque totalité du benzo[a]pyrène est dégradée mais aucune disparition du benzo[a]pyrène natif n'est observée. Les expériences sur le sol dopé montrent que 85,7, 87,3 et 88,6% du fluoranthène, benzo[b]fluoranthène et benzo[a]pyrène sont dégradés respectivement (**Tableau 3.5**). D'après le **Tableau 3.4**, il semblerait que la totalité des HAP ajoutés soit dégradée par le réactif de Fenton ainsi qu'environ 32% du fluoranthène natif, mais aucune dégradation du benzo[b]fluoranthène et du benzo[a]pyrène natifs n'est observée. Ces résultats sont cohérents au vu des conditions expérimentales utilisées. En effet, après dopage de la matrice sèche par les HAP, on ajoute directement la solution aqueuse et quelques minutes seulement après, le réactif de Fenton sous agitation. Lors de l'ajout du réactif de Fenton, les HAP ajoutés sont donc soit en solution, soit faiblement adsorbés à la matrice et donc dans les deux cas accessibles aux espèces réactives. La plus faible dégradation des HAP natifs pour les matrices dopées pourrait s'expliquer par la compétition entre HAP natifs et ajoutés.

3.4.3. Suivi de la formation de produits d'oxydation

Les chromatogrammes obtenus après analyse des surnageants sont présentés en **annexe XIX**. La **Figure XIX.1** montre les chromatogrammes obtenus après application du réactif de Fenton à des suspensions de boue en présence de Brij-35 à 10^{-2} mol.L⁻¹, et les **Figures XIX.2**, **XIX.3** et **XIX.4**, les chromatogrammes obtenus après application du réactif de Fenton à des suspensions aqueuses de boue, sol et sédiment respectivement.

Au vu des chromatogrammes, nous n'avons pas pu mettre en évidence la formation de produits d'oxydation dans la phase aqueuse pour toutes les expériences. Cependant, de nombreuses études ont montré que le réactif de Fenton ne permettait pas la complète minéralisation des HAP. Nous pouvons avancer deux hypothèses pour expliquer nos résultats. Tout d'abord les sous-produits formés peuvent rester liés à la matrice. De plus, en raison de leur polarité, il est possible qu'ils aient été retenus par l'alumine utilisée pour la purification

in situ lors de l'extraction PSE. Des expériences complémentaires seraient nécessaires pour valider ces hypothèses.

3.5. Conclusions

Le réactif de Fenton générant des radicaux en solution aqueuse, l'oxydation de composés impose que ceux-ci soient également présents dans la solution afin de pouvoir réagir avec ces espèces réactives. Or, dans le cas de matrices réelles, les interactions HAP natifs-matrice rendent la désorption de ces polluants délicate. Nos résultats montrent que l'éthanol permet une désorption satisfaisante des HAP contenus dans une boue résiduaire d'Achères. Cependant, nous avons pu mettre en évidence qu'une fraction importante (environ 50%) du benzo[a]pyrène demeurerait non accessible au solvant, probablement en raison de sa diffusion dans les micropores de la matrice. En revanche, l'ajout d'un surfactant non ionique, le Brij-35, n'a permis qu'une faible désorption des HAP de la boue (<15%), même à une concentration initiale nettement supérieure à la valeur de sa concentration micellaire critique. Ces résultats sont un peu décevants, et cette étude mériterait d'être poursuivie avec d'autres surfactants, ou même un mélange de surfactants, des effets de synergie pouvant être observés. Par contre, les résultats concernant l'application du réactif de Fenton à des suspensions aqueuses de boue, en présence d'un large excès de peroxyde d'hydrogène, sont encourageants puisque 20 à 50% des HAP natifs de la boue ont pu être dégradés dans ces conditions. De plus, ces résultats mettent en évidence le fait que certaines réactions ont lieu principalement à la surface de la matrice, et qu'une oxydation des polluants adsorbés est possible. Il semblerait donc que le fer minéral naturellement présent dans la boue réagisse préférentiellement avec le peroxyde d'hydrogène pour générer des radicaux hydroxyles à la surface de la matrice, qui pourront de ce fait oxyder les HAP adsorbés sur la matrice. Ainsi, il n'est pas nécessaire d'ajouter du fer(II) dans le milieu pour initier la réaction de Fenton. De plus, dans ces conditions, la dégradation des HAP peut être obtenue sans modification du pH.

Cette étude montre la potentialité du réactif de Fenton pour la réhabilitation de matrices contaminées par les HAP, tant pour les boues résiduaire, que pour les sols ou sédiments. Toutefois, son application en pratique passe, soit par l'identification des sous-produits d'oxydation formés afin de s'assurer de la diminution effective de la toxicité lors de ce traitement, soit par l'évaluation de la biodégradabilité obtenue en vue d'un couplage oxydation chimique-biodégradation.

CONCLUSION GENERALE

—

PERSPECTIVES

Le réactif de Fenton apparaît comme un procédé d'oxydation avancée intéressant pour la réhabilitation de matrices contaminées par les HAP. En effet, le benzo[a]pyrène, qui figure parmi les plus cancérigènes de ces composés, est très rapidement dégradé en solution aqueuse en présence de faibles concentrations en réactifs. Toutefois, en dépit du caractère dit « non sélectif » des radicaux hydroxyles, la réactivité des HAP diffère selon leur structure. Ainsi, le fluoranthène et le benzo[b]fluoranthène, qui possèdent un cycle à cinq atomes de carbone, sont plus difficiles à dégrader, et des concentrations plus importantes en réactifs sont nécessaires pour obtenir un abattement satisfaisant. L'apparition de quelques sous-produits d'oxydation, plus polaires que les composés parents (vraisemblablement des composés cétoniques ou hydroxylés), a pu être observée, mais sans permettre une identification de ces produits. Par conséquent, cette étude mériterait d'être poursuivie afin de s'assurer que les sous-produits formés présentent une toxicité moindre que les HAP initiaux.

Nos résultats sur l'application du réactif de Fenton à des suspensions de boues montrent que la désorption des HAP de la boue n'est pas nécessaire. Au contraire, celle-ci étant particulièrement délicate du fait de l'hydrophobie des HAP, seul l'éthanol permet une désorption importante, l'ajout d'un surfactant non ionique, le Brij-35, ne permettant qu'une désorption minime, même à des concentrations très largement supérieures à sa concentration micellaire critique. Nous avons pu constater qu'il était bien plus avantageux de procéder à une oxydation directe des HAP adsorbés, les abattements obtenus ainsi étant plus importants (20-50%).

La matrice en elle-même participe aux réactions susceptibles de se produire dans le milieu. Ainsi, il est intéressant de constater que la dégradation des HAP peut se produire avec l'ajout de peroxyde d'hydrogène seul. Il est vraisemblable que les oxydes de fer de la matrice initient alors la génération des radicaux, et permettent ainsi la dégradation des polluants. Cependant, il serait intéressant d'appliquer le réactif de Fenton à des matrices solides « modèles » ou simplifiées (par exemple, certaines fractions seulement de la matrice), afin de mieux cerner le rôle des oxydes de fer dans les réactions mises en jeu. De la même manière, le rôle joué par la matière organique de la matrice est encore incertain, celle-ci pouvant à la fois retenir les polluants, initier la formation de radicaux ou piéger les radicaux formés.

Le niveau de contamination de la matrice est également à prendre en compte. En effet il semblerait que les HAP soient plus difficiles à oxyder dans une matrice peu contaminée, probablement en raison de leur diffusion dans les micropores, et donc de leur moins grande accessibilité aux espèces réactives. Toutefois, notre étude ayant porté sur trois types de

matrices différents (une boue résiduaire urbaine solide, un sol agricole contaminé, et un sédiment contaminé), des expériences complémentaires sont à mener pour confirmer l'effet du niveau de contamination sur la disponibilité des HAP envers les radicaux, pour une matrice donnée. Pour cela, l'étude sur un sol contaminé serait probablement la plus facile à réaliser. Pour les boues résiduaires, les travaux méritent d'être poursuivis, notamment en appliquant le réactif de Fenton à une boue non traitée (boue brute) afin d'étudier l'efficacité de ce procédé en tant que pré-traitement combiné à la biodégradation.

En conclusion, le réactif de Fenton peut donc être appliqué à la réhabilitation des eaux et des boues résiduaires contaminées par des HAP. Cependant, nous n'avons pas de connaissance sur l'avancement de l'oxydation ni sur la toxicité des produits d'oxydation formés car nous n'avons pas pu les identifier. Il est donc nécessaire de poursuivre l'étude dans ce sens, afin de s'assurer que l'objectif initial de réhabilitation d'une matrice contaminée est bien atteint.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Ackerman A.H. et Hurtubise R.J. (2000) « The effects of adsorption of solutes on glassware and teflon in the calculation of partition coefficients for solid-phase microextraction with 1PS paper ». *Talanta*, **52**, 853-861.
- [2] Al-Hayek N. et Doré M. (1985) « Oxydation des composés organiques par le réactif de Fenton : possibilités et limites ». *Environ. Technol. Let.*, **6**, 37-50.
- [3] Almgren M., Grieser F., et Thomas J.K. (1979) « Dynamic and static aspects of solubilization of neutral arenes in ionic micellar solutions ». *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 279-291.
- [4] Atkinson R., Arey J., Zielinska B., et Aschmann S.M. (1987) « Kinetics and products of the gas-phase reactions of OH radicals and N₂O₅ with naphthalene and biphenyl ». *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 1014-1022.
- [5] Aust S.D., Morehouse L.A., et Thomas C.E. (1985) « Role of metals in oxygen radical reactions ». *Journal of Free Radicals in Biology & Medicine*, **1**, 3-25.
- [6] Baker M.S. et Gebicki J.M. (1984) « The effect of pH on the conversion of superoxide to hydroxyl free radicals ». *Archives of biochemistry and biophysics*, **234** (1), 258-264.
- [7] Barb W.G., Baxendale J.H., George P., et Hargrave K.R. (1951a) « Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide: Part I. The ferrous ion reaction ». *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 462-500.
- [8] Barb W.G., Baxendale J.H., George P., et Hargrave K.R. (1951b) « Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide: Part II. The ferric ion reaction ». *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 591-616.
- [9] Barbeni M., Minero C., et Pelizzetti E. (1987) « Chemical degradation of chlorophenols with Fenton's reagent ». *Chemosphere*, **16** (10-12), 2225-2237.
- [10] Baxendale J.H. et Magee J. (1953) « The oxidation of benzene by hydrogen peroxide and iron salts ». *Discuss. Faraday Soc.*, **14**, 160-169.
- [11] Benson S. W. et Axworthy A. E. Jr. (1959) « Implications of data on the gas phase decomposition of ozone ». *Advances in Chemistry Series*, **21**, 398-404.
- [12] Berrueta L.A., Fernandez L.A., et Vicente F. (1991) « Fluorescence study of the solubilization of benzo[a]pyrene: application to its detection in coal washing waters ». *Anal. Chim. Acta*, **243**, 109-113.
- [13] Berset J.D., Ejem M., Holzer R., et Lischer P. (1999) « Comparison of different drying, extraction and detection techniques for the determination of priority polycyclic aromatic hydrocarbons in background contaminated soil samples ». *Anal. Chim. Acta*, **383**, 263-275.
- [14] Bielski B.H. (1978) « Reevaluation of the spectral and kinetic properties of HO₂[•] and O₂^{•-} free radicals ». *Photochem. Photobiol.*, **28**, 645-649.

- [15] Bielski B.H., Cabelli D.E., Aruda R.L., et Ross A.B. (1985) « Reactivity of HO₂[•]/O₂^{•-} radicals in aqueous solution ». *J. Phys. Chem. Reference Data*, **14**, 1041-1077.
- [16] Blumer M. et Youngblood W.W. (1975) « Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils and recent sediments ». *Science*, **188**, 53–55.
- [17] Bogan B.W. et Trbovic V. (2003) « Effect of sequestration on PAH degradability with Fenton's reagent: roles of total organic carbon, humin, and soil porosity ». *J. Hazard. Mat.*, **B100**, 285-300.
- [18] Bogan B.W., Trbovic V., et Paterek J.R. (2003) « Inclusion of vegetable oils in Fenton's chemistry for remediation of PAH-contaminated soils ». *Chemosphere*, **50**, 15-25.
- [19] Boonchan S., Britz M.L., et Stanley G.A. (1998) « Surfactant-enhanced biodegradation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons by *Stenotrophomonas maltophilia* ». *Biotechnol. Bioeng.*, **59** (4), 482-494.
- [20] Bray W.G. et Gorin M. (1932) « Ferryl ion, a compound of tetravalent iron ». *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 2134.
- [21] Brillas E., Mur E., et Casado J. (1996) « Iron(II) catalysis of the mineralization of aniline using a carbon-PTFE O₂-fed cathode ». *J. Electrochem. Soc.*, **143**, L49-L53.
- [22] Brouwer E.R., Hermans A.N., Lingeman H., et Brinkman U.A. (1994) « Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water by column liquid chromatography with fluorescence detection, using on-line micelle-mediated sample preparation ». *J. Chromatogr. A*, **669**, 45-57.
- [23] Brubaker W.W. et Hites R.A. (1998) « OH reaction kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans ». *J. Phys. Chem. A Mol. Spectrosc. Kinet. Environ. Gen. Theory*, **102**, 915-921.
- [24] Budzinski H., Letellier M., Garrigues P., et LeMenach K. (1999) « Optimisation of the microwave-assisted extraction in open cell of polycyclic aromatic hydrocarbons from soils and sediments: Study of moisture effect ». *J. Chromatogr. A*, **837**, 187-200.
- [25] Budzinski H., Letellier M., Thompson S., LeMenach K., et Garrigues P. (2000) « Combined protocol for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorobiphenyls (PCBs) from sediments using focussed microwave assisted (FMW) extraction at atmospheric pressure ». *Fresenius J. Anal. Chem.*, **367**, 165-171.
- [26] Bunce N.J., Liu L., Zhu J., et Lane D.A. (1997) « Reaction of naphthalene and its derivatives with hydroxyl radicals in the gas phase ». *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2252-2259.
- [27] Butkovic V., Klasinc L., Orhanovic M., Turk J., et Gusten H. (1983) « Reaction rates of polynuclear aromatic hydrocarbons with ozone in water ». *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 546-548.

- [28] Buxton G.V., Grennstock C.L., Helman W.P., et Ross A.B. (1988) « Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\text{OH}^\bullet/\text{O}^\bullet$) in aqueous solution ». *J. Phys. Chem. Reference Data*, **17**, 513-886.
- [29] Cameron A.J. et Liss P.S. (1984) « The stabilization of dissolved iron in freshwaters ». *Wat. Res.*, **18**, 179-185.
- [30] Cerniglia C.E. (1997) « Fungal metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons: past, present and future applications in bioremediation ». *J. Ind. Microbiol. Biotech.*, **19**, 324-333.
- [31] Chefetz B., Deshmukh A.P., et Hatcher P.G. (2000) « Pyrene sorption by natural organic matter ». *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 2925-2930.
- [32] Chen P.N., Junk G.A., et Svec H.J. (1979) « Reactions of organic pollutants. 1. Ozonation of acenaphthylene and acenaphthene ». *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 451-454.
- [33] Chen J.W., Kong L.R., Zhu C.M., Huang Q.G., et Wang L.S. (1996) « Correlation between photolysis rate constants of polycyclic aromatic hydrocarbons and frontier molecular orbital energy ». *Chemosphere*, **33**, 1143-1150.
- [34] Chen R. et Pignatello J.J. (1997) « Role of Quinone Intermediates as Electron Shuttles in Fenton and Photoassisted Fenton Oxidations of Aromatic Compounds ». *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2399-2406.
- [35] Chen J., Peijnenburg W.J.G.M., Xie Quan, et Fenglin Yang (2000) « Quantitative structure-property relationships for direct photolysis quantum yields of selected polycyclic aromatic hydrocarbons ». *Sci. Total Environ.*, **246**, 11-20.
- [36] Cheuvront D.A., Giggy C.L., Loven C.G. et Swett G.H (1990) « Groundwater treatment with zero air emissions ». *Environ. Prog.*, **9**, 143-148.
- [37] Chin C., Hicks G., et Geiler C.A. (1973) « Bio-oxygen stabilization using hydrogen peroxide ». *J. Wat. Pollut. Control. Fed.*, **45**, 283-291.
- [38] Chin Y.P., Aiken G.R., et Danielsen K.M. (1997) « Binding of pyrene to aquatic and commercial humic substances: the role of molecular weight and aromaticity ». *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 1630-1635.
- [39] Chin Y.P. et Weber W.J. (1989) « Estimating the effects of dispersed organic polymers on the sorption of contaminants by natural solids. I. A predictive thermodynamic humic substance organic solute interaction model ». *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 978-984.
- [40] Cole C.A., Stamberg J.B., et Bishop D.F. (1973) « Hydrogen peroxide cures filamentous growth in activated sludge ». *J. Wat. Pollut. Control. Fed.*, **45**, 829-836.
- [41] Conte P., Zena A., Pilidis G., et Piccolo A. (1987) « Increased retention of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils induced by soil treatment with humic substances ». *Environ. Pollut.*, **112**, 27-31.

- [42] Cooper W.J., Zika R.G., Petasne R.G., et Plane J.M.C. (1988) « Photochemical formation of hydrogen peroxide in natural waters exposed to light ». *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 1156-1160.
- [43] Corless C.E., Reynolds G.L., Graham N.J.D., et Perry R. (1990) « Ozonation of pyrene in aqueous solution ». *Wat. Res.*, **24**, 1119-1123.
- [44] Croft S., Gilbert B.C., Lindsay Smith J.R., Whitwood A.C. (1992) « An E.S.R. investigation of the reactive intermediate generated in the reaction between Fe(II) and H₂O₂ in aqueous solution. Direct evidence for the formation of the hydroxyl radical ». *Free Rad. Res. Comms.*, **17** (1), 21-39.
- [45] Crosby N.T., Hunt D.C., Philp L.A., et Patel I. (1981) « Determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in food, water and smoke using high-performance liquid chromatography ». *Analyst*, **106**, 135-145.
- [46] Czapski G. et Ilan Y.A. (1978) « On the generation of the hydroxylation agent from superoxide radical. Can the Haber-Weiss reaction be the source of OH[•] radicals ? ». *Photochem. Photobiol.*, **28**, 651-653.
- [47] De Laat J., Truong Le G., et Legube B. (2004) « A comparative study of the effects of chloride, sulfate, and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂ ». *Chemosphere*, sous presse.
- [48] Deleris S., Paul E., Audic J.M., Roustan M., et Debellefontaine H. (2000) « Effect of ozonation on activated sludge solubilization and mineralization ». *Ozone Sci. Eng.*, **22**, 473-486.
- [49] Deshpande S., Shiao B.J., Wade D., Sabatini D.A., et Harwell J.H. (1999) « Surfactant selection for enhancing ex situ soil washing ». *Wat. Res.*, **33**, 351-360.
- [50] Dignac M.F., Derenne S., Ginestet P., Bruchet A., Knicker H., et Largeau C. (2000) « Determination of structure and origin of refractory organic matter in bio-epurated wastewater via spectroscopic methods: comparison of conventional and ozonation treatments ». *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 3389-3394.
- [51] Dolan J.W. (2001) « Reducing column diameter in gradient elution – A case study ». *LC-GC Europe*, **14**, 14-17.
- [52] Dorsey J.G. (1987) « Micellar liquid chromatography ». *Adv. Chromatogr.*, **27**, 167-214.
- [53] Dowty B., Brightwell N.E., Laseter J.L., et Griffin G.W. (1974) « Dye-sensitized photooxidation of phenanthrene ». *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **57**, 452-456.
- [54] Eberius M., Berns A., et Schuphan I. (1997) « Ozonation of pyrene and benzo[a]pyrene in silica and soil-¹⁴C-mass balances and chemical analysis of oxidation products as a first step to ecotoxicological evaluation ». *Fresenius J. Anal. Chem.*, **359** (3), 274-279.

- [55] Edwards D.A., Luthy R.G., et Liu Z. (1991) « Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons in micellar nonionic surfactant solutions ». *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 127-133.
- [56] Edwards D.A., Liu Z., et Luthy R.G. (1992) « Interaction between nonionic surfactant monomers, hydrophobic organic compounds, and soil ». *Water Sci. Technol.*, **26**, 147-158.
- [57] Edwards J.O. et Curci R. (1992) « Fenton type activation and chemistry of hydroxyl radical ». In: *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant*, ed. G. Strukul (The Netherlands: Kluwer Academic Publishers), 97-151.
- [58] Edwards D.A., Liu Z., et Luthy R.G. (1994) « Surfactant solubilization of organic compounds in soil/aqueous systems ». *J. Environ. Eng.*, **120**, 5-22.
- [59] Efimov A.A., Moskvina L.N., et Shmatko G.R. (1991) « The thermal stability of complex compounds of iron (III) with hydrogen peroxide in aqueous solutions ». *Thermal Engineering*, **38** (4), 196-199.
- [60] Egemen E., Corpening J., Padilla J., Brennan R., et Nirmalakhandan N. (1999) « Evaluation of ozonation and cryptic growth for biosolids management in wastewater treatment ». *Water Sci. Technol.*, **39**, 155-158.
- [61] El Harrak R., Calull M., Marcé M., et Borrull F. (1996) « Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water by solid-phase extraction membranes ». *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **64**, 47-57.
- [62] Feng W. et Nansheng D. (2000) « Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds. A minireview ». *Chemosphere*, **41**, 1137-1147.
- [63] Fenton H.J.H. (1894) « Oxidation of tartaric acid in the presence of iron ». *J. Chem. Soc.*, **65**, 899.
- [64] Ferradini C., Foos J., Houee C., et Pucheault J. (1978) « The reaction between superoxide anion and hydrogen peroxide ». *Photochem. Photobiol.*, **28**, 697-700.
- [65] Field J.A., Boelsma F., Baten H., et Rulkens W.H. (1995) « Oxidation of anthracene in water/solvent mixtures by the white-rot fungus, *Bjerkandera* sp. Strain B0S55 ». *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **44**, 234-240.
- [66] Flotron V., Houessou J., Bosio A., Delteil C., Bermond A., et Camel V. (2003) « Rapid determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludges using microwave-assisted solvent extraction. Comparison with other extraction methods ». *J. Chromatogr. A.*, **999**, 175-184.
- [67] Foil F., Aaron J.J., Oturan N., Chaouch A., et Oturan M.A. (2003) « Dégradation photochimique d'herbicides chlorophénoxyalcanoïques en milieux aqueux ». *Rev.Sci. Eau.*, **16**, 123-142.

- [68] Fox M.A. et Olive S. (1979) « Photooxidation of anthracene on atmospheric particulate matter ». *Science*, **205**, 582-583.
- [69] Fu J.-K. et Luthy R.G. (1986) « Effect of organic solvent on sorption of aromatic solutes onto soils ». *J. Environ. Eng.*, **112**, 346-366.
- [70] Gallard H. (1998) « Modélisation cinétique de la décomposition de H₂O₂ et de composés organiques en milieu aqueux par les procédés d'oxydation H₂O₂/Fe(II) et H₂O₂/Fe(III) ». *Thèse de l'Université de Poitiers*.
- [71] Gallard H., de Laat J., et Legube B. (1998) « Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de composés organiques par Fe(II)/H₂O₂. Mécanismes réactionnels et modélisation ». *New. J. Chem.*, **22**, 263-268.
- [72] García Pinto C., Pérez Pavón J.L., et Moreno Cordero B. (1994) « Cloud point preconcentration and high-performance liquid chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons with fluorescence detection ». *Anal. Chem.*, **66**, 874-881.
- [73] Gates D.D. et Siegrist R.L. (1995) « In-situ chemical oxidation of trichloroethylene using hydrogen peroxide ». *J. Environ. Eng.*, **121**, 639-644.
- [74] Ghosh U.P., Talley J.W., et Luthy R.C. (2001) « Particle-scale investigation of PAH desorption kinetics and thermodynamics from sediment ». *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 3468-3475.
- [75] Glaze W.H. (1986) « Reaction products of ozone: a review ». *Envir. Hlth Persp.*, **69**, 151-157.
- [76] Glaze W.H. (1987) « Drinking-water treatment with ozone ». *Envir. Sci. Technol.*, **21** (3), 224-230.
- [77] Goldstone J.V., Pullin M.J., Bertilsson S., et Voelker B.M. (2002) « Reactions of hydroxyl radical with humic substances: bleaching, mineralization, and production of bioavailable carbon substrates ». *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 364-372.
- [78] Graf E., Mahoney J.R., Bryant R.G., et Eaton J.W. (1984) « Iron-catalyzed hydroxyl radical formation ». *J. Biol. Chem.*, **259** (6), 3620-3624.
- [79] Guha S. et Jaffé P.R. (1996a) « Bioavailability of hydrophobic compounds partitioned into the micellar phase of nonionic surfactants ». *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 1382-1391.
- [80] Guha S. et Jaffé P.R. (1996b) « Biodegradation kinetics of phenanthrene partitioned into the micellar phase of nonionic surfactants ». *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 605-611.
- [81] Guha S., Jaffé P.R., et Peters C.A. (1998) « Solubilization of PAH mixtures by a nonionic surfactant ». *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 930-935.

- [82] Haag W.R. et Yao C.C.D. (1992) « Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants ». *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1005-1013.
- [83] Haber F. et Weiss J.J. (1934) « The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts ». *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A*, **147**, 332.
- [84] Haile J.M. et O'Connell J.P. (1984) « Internal structure of a model micelle via computer simulation ». *J. Phys. Chem.*, **88** (25), 6363-6366.
- [85] Harvey G. (1996) « Polycyclic aromatic hydrocarbons ». John-Wiley & Sons, Inc., 682 pages.
- [86] Hatzinger P.B. et Alexander M. (1995) « Effect of aging of chemicals in soil on their biodegradability and extractability ». *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 537-545.
- [87] Heemken O.P., Theobald N., et Wenclawiak B.W. (1997) « Comparison of ASE and SFE with soxhlet, sonication, and methanolic saponification extractions for the determination of organic micropollutants in marine particulate matter ». *Anal. chem.*, **69**, 2171-2180.
- [88] Herbert B.E., Bertsch P.M., et Novak J.M. (1993) « Pyrene sorption by water-soluble organic-carbon ». *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 398-403.
- [89] Herner H.A., Trosko J.E., et Masten S.J. (2001) « The epigenetic toxicity of pyrene and related ozonation byproducts containing an aldehyde functional group ». *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 3576-3583.
- [90] Herrmann J.-M. (1999) « Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants ». *Catal. Today*, **53**, 115-129.
- [91] Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., et Bahnemann D.W. (1995) « Environmental applications of semiconductor photocatalysis ». *Chem. Rev.*, **95**, 69-96.
- [92] Hoigné J. et Bader H. (1976) « The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions ». *Wat. Res.*, **10**, 377-386.
- [93] Hoigné J. et Bader H. (1978) « Ozone initiated oxidations of solutes in wastewater: a reaction kinetic approach ». *Prog. Wat. Tech.*, **10**, 657-671.
- [94] Hoigné J. et Bader H. (1979) « Ozonation of water: selectivity and rate of oxidation of solutes ». *Ozone Sci. Engng.*, **1**, 73-85.
- [95] Hoigné J. et Bader H. (1983) « Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-I. Non-dissociating organic compounds ». *Wat. Res.*, **17**, 173-183.
- [96] Horvath M., Bilitzky L., et Hüttner J. (1985) « *Ozone* », R. J. H. Clark (editor), Elsevier.

- [97] Hua Z., Manping Z., Zongfeng X., et Low G. (1995) « Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of monocrotophos ». *Wat. Res.*, **29**, 2681-2688.
- [98] Hykrdová L., Jirkovsky J., Mailhot G., et Bolte M. (2002) « Fe(III) photoinduced and Q-TiO₂ photocatalyzed degradation of naphthalene: comparison of kinetics and proposal of mechanism ». *J. Photochem. Photobiol., A Chem.*, **151**, 181-193.
- [99] Ireland J.C., Davila B., Moreno H., Fink S.K., et Tassos S. (1995) « Heterogeneous photocatalytic decomposition of polyaromatic hydrocarbons over titanium dioxide ». *Chemosphere*, **30** (5), 965-984.
- [100] Ito S., Mitarai A., Hikino K., Hiramama M., et Sasaki K. (1992) « Deactivation reaction in the hydroxylation of benzene with Fenton's reagent ». *J. Org. Chem.*, **57**, 6937-6941.
- [101] Jafvert C.T. (1991) « Sediment- and saturated-soil-associated reactions involving an anionic surfactant (dodecylsulfate). II. Partition of PAH compounds among phases ». *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 1039-1045.
- [102] Johnson W.P. et Amy G.L. (1995) « Facilitated transport and enhanced desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by natural organic matter in aquifer sediments ». *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 807-892.
- [103] Johnson M.D. et Weber W.J. Jr. (2001) « Rapid prediction of long-term rates of contaminant desorption from soils and sediments ». *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 427-433.
- [104] Josefson C.M., Johnston J.B., et Trybey R. (1984) « Adsorption of organic compounds from water with porous poly(tetrafluoroethylene) ». *Anal. Chem.*, **56**, 764-768.
- [105] Käcker T., Haupt E.T.K., Garms C., Francke W., et Steinhart H. (2002) « Structural characterisation of humic acid-bound PAH residues in soil by ¹³C-CPMAS-NMR-spectroscopy: evidence of covalent bonds ». *Chemosphere*, **48**, 117-131.
- [106] Kamiya T. et Hirotsuji J. (1998) « New combined system of biological process and intermittent ozonation for advanced wastewater treatment ». *Water Sci. Technol.*, **38**, 145-153.
- [107] Kang H., Hwang S.Y., Kim Y.M., Kim E., Kim Y.-S., Kim S.-K., Kim S.W., Cerniglia C.E., Shuttleworth K.L., et Zylstra G.J. (2003) « Degradation of phenanthrene and naphthalene by a Burkholderia species strain ». *Can. J. Microbiol.*, **49**, 139-144.
- [108] Kang N., Lee D.S., et Yoon J. (2002) « Kinetic modeling of Fenton oxidation of phenol and monochlorophenols ». *Chemosphere*, **47**, 915-924.
- [109] Karickhoff S.W. (1981) « Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils ». *Chemosphere*, **10**, 833-846.
- [110] Karimi-Lotfabad S., Pickard M.A., et Gray M.R. (1996) « Reactions of polynuclear aromatic hydrocarbons on soil ». *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 1145-1151.

- [111] Kawahara F.K., Davila B., Al-Abed S.R., Vesper S.J., Ireland J.C., et Rock S. (1995) « Polynuclear aromatic hydrocarbon (PAH) release from soil during treatment with Fenton's reagent ». *Chemosphere*, **31** (9), 4131-4142.
- [112] Kelley R.L., Gauger W.K., et Srivastava M.S. (1991) « Application of Fenton's reagent as a pretreatment step in biological degradation of polyaromatic hydrocarbons ». *Gas Oil Coal Environ. Biotechnol.*, **3** (3), 105-120.
- [113] Kim I.S., Park J.-S., et Kim K.-W. (2001) « Enhanced biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons using nonionic surfactants in soil slurry ». *Appl. Geochem.*, **16**, 1419-1428.
- [114] Kiss G., Varga-Puchony Z. et Hlavay J. (1996) « Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in precipitation using solid-phase extraction and column liquid chromatography ». *J. Chrom A.*, **725**, 261-272.
- [115] Kitajima N., Fukuzumi S., et Ono Y. (1978) « Formation of superoxide ion during the decomposition of hydrogen peroxide on supported metal oxides ». *J. Phys. Chem.*, **82**, 1505-1509.
- [116] Kiwi J., Lopez A., et Nadtochenko V. (2000) « Mechanism and kinetics of the OH-radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl⁻) ». *Environ. Sci. Technol.*, **34** (11), 2162-2168.
- [117] Klevens H.B. (1950) « Solubilization of polycyclic hydrocarbons ». *J. Phys. Colloid Chem.*, **54**, 283-298.
- [118] Kolthoff I.M. et Medalia A.I. (1949) « The reaction between ferrous iron and peroxides. I. Reaction with hydrogen peroxide in the absence of oxygen ». *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 3777-3792.
- [119] Kootstra P.R., Straub M.H.C., Stil G.H., van der Velde E.G., Hesselink W., et Land C.C.J. (1995) « Solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from soil samples ». *J. Chromatogr. A*, **697**, 123-129.
- [120] Koppenol W.H., Butler J., et Van Leeuwen J. (1978) « The Haber-Weiss cycle ». *Photochemistry and Photobiology*, **28**, 655-660.
- [121] Koppenol W.H. et Liebman J.F. (1984) « The oxidizing nature of the hydroxyl radical. A comparison with the ferryl ion (FeO²⁺) ». *J. Phys. Chem.*, **88**, 99-101.
- [122] Korfmacher W.A., Natusch D.F.S., Taylor D.R., Mamantov G., et Wehry E.L. (1980a) « Oxidative transformations of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on coal fly ash ». *Science*, **207**, 763-765.
- [123] Korfmacher W.A., Wehry E.L., Mamantov G., et Natusch D.F.S (1980b) « Resistance to photochemical decomposition of polycyclic aromatic hydrocarbons vapor-adsorbed on coal fly ash ». *Environ. Sci. Technol.*, **14**, 1094-1099.

- [124] Kornmüller A. et Wiesmann U. (2003) « Ozonation of polycyclic aromatic hydrocarbon in oil/water-emulsions: mass transfer and reaction kinetics ». *Wat. Res.*, **37**, 1023-1032.
- [125] Kuo W.G. (1992) « Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent ». *Wat. Res.*, **26** (7), 881-886.
- [126] Kuo C.Y. et Lo S.L. (1999) « Oxidation of aqueous chlorobiphenyls with photo-Fenton process ». *Chemosphere*, **38**, 2041-2051.
- [127] Kwon B.G., Lee D.S., Kang N. et Yoon J.Y. (1999) « Characteristics of *p*-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent ». *Wat. Res.*, **33**, 210-218.
- [128] Lai C.S. et Piette L.H. (1979) « Further evidence for OH radical production in Fenton's reagent ». *Tetrahedron Lett.*, **9**, 775-778.
- [129] Lee B.-D. et Hosomi M. (1999) « Removal of benzo(a)pyrene from soil by ethanol washing with distillation followed by Fenton treatment ». In: *Proceedings of the Seventh IAWQ Asia-Pacific Regional Conference*, 18-20 October 1999, Taipei, Taiwan, **2**, 1417-1422.
- [130] Lee B.-D. et Hosomi M. (2001a) « A hybrid Fenton oxidation-microbial treatment for soil highly contaminated with benz(a)anthracene ». *Chemosphere*, **43**, 1127-1132.
- [131] Lee B-D et Hosomi M. (2001b) « Fenton oxidation of ethanol-washed distillation-concentrated benzo(a)pyrene: reaction product identification and biodegradability ». *Wat. Res.*, **35** (9), 2314-2319.
- [132] Lee B.-D., Hosomi M., et Murakami A. (1998) « Fenton oxidation with ethanol to degrade anthracene into biodegradable 9,10-anthraquinone: a pretreatment method for anthracene-contaminated soil ». *Wat. Sci. Technol.*, **30** (9), 11-20.
- [133] Lee B-D, Iso M., et Hosomi M. (2001a) « Prediction of Fenton oxidation positions in polycyclic aromatic hydrocarbons by Frontier electron density ». *Chemosphere*, **42** (4), 431-435.
- [134] Lee P.-H., Ong S.K., Golchin J., et Nelson G.L. (2001b) « Use of solvents to enhance PAH biodegradation of coal tar-contaminated soils ». *Wat. Res.*, **35** (16), 3941-3949.
- [135] Lee B-D, Nakai S., et Hosomi M. (2002) « Application of Fenton oxidation to remediate polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soil ». *J. Chem. Eng. Japan*, **35**, 582-586.
- [136] Legrini O., Oliveros E., et Braun A.M. (1993) « Photochemical processes for water treatment ». *Chem. Rev.*, **93**, 671-698.
- [137] Legube B., Guyon S., Sugimitsu H., et Doré M. (1986a) « Ozonation du naphtalène en milieu aqueux I. Consommation d'ozone et produits de réaction ». *Wat. Res.*, **20**, 197-208.

- [138] Legube B., Sugimitsu H., Guyon S., et Doré M. (1986b) « Ozonation du naphthalène en milieu aqueux II. Etudes cinétiques de la phase initiale de la réaction ». *Wat. Res.*, **20**, 209-214.
- [139] Lehto K.-M., Lemmetyinen H., et Puhakka J. (2000a) « Biodegradation of photoirradiated polycyclic aromatic hydrocarbon constituents of creosote soil ». *Environ. Technol.*, **21** (8), 901-907.
- [140] Lehto K.-M., Vuorimaa E., et Lemmetyinen H. (2000b) « Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in dilute aqueous solutions detected by fluorescence ». *J. Photochem. Photobiol., A Chem.*, **136**, 53-60.
- [141] Lehto K.-M., Puhakka J., et Lemmetyinen H. (2003) « Photodegradation products of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and their amenability to biodegradation ». *Polycyclic Aromatic Compounds*, **23**, 401-416.
- [142] Letzel T., Rosenberg E., Wissiack R., Grasserbauer M., et Niessner R. (1999) « Separation and identification of polar degradation products of benzo[a]pyrene with ozone by atmospheric pressure chemical ionization-mass spectrometry after optimized column chromatographic clean-up ». *J. Chromatogr. A*, **855**, 501-514.
- [143] Li N. et Lee H.K. (2000) « Tandem-Cartridge solid-phase extraction followed by GC/MS analysis for measurement partition coefficients of association of polycyclic aromatic hydrocarbons to humic acids ». *Anal. Chem.*, **72**, 5272-5279.
- [144] Li N. et Lee H.K. (2001) « Assessment of colloid formation and physical state distribution of trace polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples ». *Anal. Chem.*, **73**, 5201-5206.
- [145] Liao C.-H., Kang S.-F., et Wu F.-A. (2001) « Hydroxyl radical scavenging role of chloride and bicarbonate ions in the H₂O₂/UV process ». *Chemosphere*, **44** (5), 1193-1200.
- [146] Lin S.-S. et Gurol M.D. (1998) « Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanism, and implications ». *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 1417-1423.
- [147] Lin S.H. et Lo C.C. (1997) « Fenton process for treatment of desizing wastewater ». *Wat. Res.*, **31** (8), 2050-2056.
- [148] Lindsey M.E. et Tarr M.A. (2000a) « Inhibited hydroxyl radical degradation of aromatic hydrocarbons in the presence of dissolved fulvic acid ». *Wat. Res.*, **34** (8), 2385-2389.
- [149] Lindsey M.E. et Tarr M.A. (2000b) « Inhibition of Hydroxyl Radical Reaction with Aromatics by Dissolved Natural Organic Matter ». *Environ. Sci. Tech.*, **34** (3), 444-449.
- [150] Lindsey M.E. et Tarr M.A. (2000c) « Quantitation of hydroxyl radical during Fenton oxidation following a single addition of iron and peroxide ». *Chemosphere*, **41** (3), 409-417.

- [151] Lindsey M.E., Xu G., Lu J., et Tarr M.A. (2003) « Enhanced Fenton degradation of hydrophobic organics by simultaneous iron and pollutant complexation with cyclodextrins ». *Sci. Tot. Environ.*, **307**, 215-229.
- [152] Lipczynska-Kochany E., Sprah G., et Harms S. (1995) « Influence of some groundwater and surface waters constituents on the degradation of 4-chlorophenol by the Fenton reaction ». *Chemosphere*, **30** (1), 9-20.
- [153] Liu Z., Laha S. et Luthy R.G. (1991) « Surfactant solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbon compounds in soil-water suspensions ». *Water Sci. Technol.*, **23**, 475-485.
- [154] Liu Y. (2003) « Chemically reduced excess sludge production in the activated sludge process ». *Chemosphere*, **50**, 1-7.
- [155] Liu Z., Edwards D.A., et Luthy R.G. (1992) « Sorption of non-ionic surfactants onto soil ». *Wat. Res.*, **26**, 1337-1345.
- [156] Lonquet-Higgins H.C. (1950) « Some studies in molecular orbital theory I. Resonance structures and molecular orbitals in unsaturated hydrocarbons ». *J. Chem. Phys.*, **18**, 265-274.
- [157] Lopez-Cueto G., Ostra M., Ubide C., et Zuriarrain J. (2003) « Fenton's reagent for kinetic determinations ». *Anal. Chim. Acta*, sous presse.
- [158] López García A., Blanco Gonzalez E., Garcia Alonso J.I., et Sanz-Medel A. (1992) « Potential of micelle-mediated procedures in the sample preparation steps for the determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in waters ». *Anal. Chim. Acta*, **264**, 241-248.
- [159] Low G.K.C., Batley G.E., Lidgard R.O., et Duffield A.M. (1986) « Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in coal fly ash using gas chromatography/negative ion chemical ionization mass spectrometry ». *Biomed. Environ. Mass Spectrom.*, **13**, 95-104.
- [160] Low G.K.C., Batley G.E., et Brockbank C.I. (1987) « Solvent-induced photodegradation as a source of error in the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons ». *J. Chromatogr.*, **392**, 199-210.
- [161] Luster-Teasley S.L., Yao J.J., Herner H.H., Trosko J.E., et Masten S.J. (2002) « Ozonation of chrysene: evaluation of byproduct mixtures and identification of toxic constituent ». *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 869-876.
- [162] Mallakin A., Mcconkey B.J., Miao G., Mckibben B., Snieckus V., Dixon D.G., et Greenberg B.M. (1999) « Impacts of structural photomodification on the toxicity of environmental contaminants: Anthracene photooxidation products ». *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **43**, 204-212.
- [163] Mallakin A., Dixon D.G., et Greenberg B.M. (2000) « Pathway of anthracene modification under simulated solar radiation ». *Chemosphere*, **40**, 1435-1441.

- [164] Manoli E. et Samara C. (1999) « Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters: sources, occurrence and analysis ». *Trends Anal. Chem.*, **18**, 417-428.
- [165] Marcé R.M. et Borrull F. (2000) « Solid-phase extraction of polycyclic aromatic compounds ». *J. Chromatogr. A*, **885**, 273-290.
- [166] Martens D.A. et Frankenberger W.T. Jr. (1994) « Feasibility of *in situ* chemical oxidation of refractile chlorinated organics by H₂O₂ generated oxidative radicals in soil ». In: *Emerging Technology for Bioremediation of Metals.*, 398-403, (Means J.L. and Hinchee R.E., Eds.) Ann Arbor, MI, Lewis Publishers.
- [167] Martens D.A. et Frankenberger W.T. Jr. (1995) « Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil treated with an advanced oxidative process-Fenton's reagent ». *J. Soil Contam.*, **4** (2), 175-190.
- [168] Martin S.T., Lee A.T., et Hoffmann M.R. (1995) « Chemical mechanism of inorganic oxidants in the TiO₂/UV process: increased rates of degradation of chlorinated hydrocarbons ». *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 2567-2573.
- [169] Maruya K.A., Risebrough R.W., et Horne A.J. (1996) « Partitioning of polynuclear aromatic hydrocarbons between sediments from San Francisco bay and their porewaters ». *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 2942-2947.
- [170] May W.E. et Wasik S.P. (1978) « Determination of the aqueous solubility of polynuclear aromatic hydrocarbons by a coupled column liquid chromatographic technique ». *Anal. Chem.*, **50**, 175-179.
- [171] McCarthy J.F. et Jimenez B.D. (1985) « Interactions between polycyclic aromatic hydrocarbons and dissolved humic material: binding and dissociation ». *Environ. Sci. Technol.*, **19** (11), 1072-1076.
- [172] Mehandjiev D., Naydenov A., Avramova J., Bratanova Z., Link W., et Schulz M. (1999) « Ozonation kinetic of indeno(1,2,3-c,d)pyrene as a model substance of six cyclic aromatic hydrocarbons ». *Ozone Sci. Engng*, **21**, 571-581.
- [173] Merz J.H. et Waters W.A. (1947) « The mechanism of oxidation of alcohols with Fenton's reagent ». *Discuss. Faraday Soc.*, **2**, 179-188.
- [174] Merz J.H. et Waters W.A. (1949a) « Some oxidations involving the free hydroxyl radical ». *J. Chem. Soc.*, S15-S25.
- [175] Merz J.H. et Waters W.A. (1949b) « The oxidation of aromatic compounds by means of the free hydroxyl radical ». *J. Chem. Soc.*, **S15**, 2427-2433.
- [176] Metelitsa D.I. (1971) « Mechanisms of the hydroxylation of aromatic compounds ». *Russ. Chem. Rev.*, **40**, 563-577.
- [177] Mill T., Mabey W.R., Lan B.Y., et Baraze A. (1981) « Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water ». *Chemosphere*, **10**, 1281-1290.

- [178] Miller C.M. et Valentine R.L. (1995a) « Hydrogen peroxide decomposition and quinoline degradation in the presence of aquifer material ». *Wat. Res.*, **29**, 2353-2359.
- [179] Miller C.M. et Valentine R.L. (1995b) « Oxidation behavior of aqueous contaminants in the presence of hydrogen peroxide and filter media ». *J. Hazard. Mat.*, **41**, 105-116.
- [180] Miller C.M. et Valentine R.L. (1999) « Mechanistic studies of surface catalyzed H₂O₂ decomposition and contaminant degradation in the presence of sand ». *Wat. Res.*, **33** (12), 2805-2816.
- [181] Miller J.S. et Olejnik D. (2001) « Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water ». *Wat. Res.*, **35** (1), 233-243.
- [182] Miller R.M., Singer G.M., Rosen J.D., et Bartha R. (1988) « Photolysis primes biodegradation of benzo[a]pyrene ». *Appl. Environ. Microbiol.*, **54**, 1724-1730.
- [183] Millero F.J. et Izaguirre M. (1988) « Effect of the ionic strength and ionic interactions on the oxidation of Fe(II) ». *J. Sol. Chem.*, **18**, 585-599.
- [184] Millero F.J., Sotolongo S., Stade D.J., et Vega C.A. (1991) « Effect of ionic interactions on the oxidation of Fe(II) with H₂O₂ in aqueous solutions ». *J. Sol. Chem.*, **20**, 1079-1092.
- [185] Moerman W.H., Bamelis D.R., Vergote H.L., Holle P.M., et van Houwen F.P. (1994) « Ozonation of activated sludge treated carbonization wastewater ». *Wat. Res.*, **28** (8), 1791-1798.
- [186] Moody J.D., Freeman J.P., Fu P.P., et Cerniglia C.E. (2004) « Degradation of benzo[a]pyrene by *Mycobacterium vanbaalenii* PYR-1 ». *Appl. Environ. Microbiol.*, **70**, 340-345.
- [187] Moskvina L.N., Efimov A.A., Tomilov S.B., et al. (1979) « The effect of hydrogen peroxide on the form of occurrence of iron in aqueous solutions ». *Thermal Engineering*, **?**, 301-304.
- [188] Murphy A.P., Boegli W.J., Price M.K., et Moody C.D. (1989) « A Fenton-like reaction to neutralize formaldehyde waste solutions ». *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 166-169.
- [189] Muhranta A. et Viikari L. (1993) « Dewatering of activated sludge by an oxidative treatment ». *Wat. Sci. Technol.*, **28**, 213-221.
- [190] Nadarajah N., Van Hamme J., Pannu J., Singh A., et Ward O. (2002) « Enhanced transformation of polycyclic aromatic hydrocarbons using a combined Fenton's reagent, microbial treatment and surfactants ». *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **59**, 540-544.
- [191] Nam K., Rodriguez W., et Kukor J.J. (2001) « Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by biodegradation combined with a modified Fenton reaction ». *Chemosphere*, **45** (1), 11-20.

- [192] Neyens E., Baeyens J., Weemaes M., et De Heyder B. (2002) « Advanced biosolids treatment using H₂O₂-oxidation ». *Environ. Eng. Sci.*, **19**, 27-35.
- [193] Neyens E. et Baeyens J. (2003) « A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique ». *J. Hazard. Mat.*, **B98**, 33-50.
- [194] Nicole I., De Laat J., Dore M., Duguet J.P., et Bonnel C. (1990) « Utilisation du rayonnement ultraviolet dans le traitement des eaux : mesure du flux photonique par actinométrie chimique au peroxyde d'hydrogène ». *Wat. Res.*, **24** (2), 157-168.
- [195] Northcott G.L. et Jones K.C. (2001) « Partitioning, extractability, and formation of nonextractable PAH residues in soil. 1. Compound differences in aging and sequestration ». *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 1103-1110.
- [196] Ogan K., Katz E. et Slavin W. (1978) « Concentration and determination of trace amounts of several polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples ». *J. Chromatogr. Sci.*, **16**, 517-522.
- [197] Ollis D.F., Pelizzetti E., et Serpone N. (1991) « Photocatalyzed destruction of water contaminants ». *Envir. Sci. Technol.* **25**, 1522-1529.
- [198] Oturan M.A., Aaron J.J., Oturan N., et Pinson J. (1999) « Degradation of chlorophenoxyacid herbicides in aqueous media, using a novel electrochemical method ». *Pestic. Sci.*, **55**, 558-562.
- [199] Oturan M.A., Peirotten J., Chartrin P., et Acher A.J. (2000) « Complete destruction of p-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method ». *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 3474-3479.
- [200] Park K.S., Sims R.C., Dupont R.R., Doucette W.J., et Matthews J.E. (1990) « Fate of PAH compounds in two soil types: Influence of volatilization, abiotic loss and biological activity ». *Environ. Toxicol. Chem.*, **9**, 187-195.
- [201] Peleg M. (1976) « The chemistry of ozone in the treatment of water ». *Wat. Res.* **10**, 361-365.
- [202] Pelizzetti E., Maurino V., Minero C., Carlin V., Pramauro E., et Zerbinati O. (1990) « Photocatalytic degradation of atrazine and other s-triazine herbicides ». *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 1559-1565.
- [203] Pere J., Alen R., Viikari L., et Eriksson L. (1993) « Characterisation and dewatering of activated sludge from the pulp and paper industry ». *Wat. Sci. Technol.*, **28**, 193-201.
- [204] Pignatello J.J. (1992) « Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide ». *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 944-951.
- [205] Pignatello J.J. et Xing B. (1996) « Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles ». *Environ. Sci. Technol.*, **30** (1), 1-11.

- [206] Piñeiro-Iglesias M., López-Mahía P., Vázquez-Blanco E., Muniategui-Lorenzo S., Prada-Rodríguez D., et Fernández-Fernández E. (2000) « Microwave assisted extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from atmospheric particulate samples ». *Fresenius J. Anal. Chem.*, **367**, 29-34.
- [207] Potter F.J. et Roth J.A. (1993) « Oxidation of chlorinated phenols using Fenton's reagent ». *Hazard. Waste Hazard.Mater.*, **10** (2), 151-170.
- [208] Prak D.J.L. et Pritchard P.H. (2002) « Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures in micellar nonionic surfactant solutions ». *Wat. Res.*, **36** (14), 3463-3472.
- [209] Pramauro E. et Pelizzetti E. (1988) « Micelles: a new dimension in analytical chemistry ». *Trends Anal. Chem.*, **7**, 260-265.
- [210] Pramauro E., Bianco Prevot A., Vincenti M., et Gamberini R. (1998) « Photocatalytic degradation of naphthalene in aqueous TiO₂ dispersions: effect of nonionic surfactants ». *Chemosphere*, **36** (7), 1523-1542.
- [211] Price D., Worsfold P.J., et Mantoura R.F. (1992) « Hydrogen peroxide in the marine environment; cycling and methods of analysis ». *Anal. Chem.*, **11** (10), 379-384.
- [212] Pryor W.A., Gleicher G.J., et Church D.F. (1983) « Reaction of polycyclic aromatic hydrocarbons with ozone. linear free-energy relationships and tests of likely rate-determining steps using simple molecular orbital correlations ». *J. Org. Chem.*, **48**, 4198-4202.
- [213] Rababah A. et Matsuzawa S. (2002) « Treatment system for solid matrix contaminated with fluoranthene. II. Recirculating photodegradation technique ». *Chemosphere*, **46**, 49-57.
- [214] Reis A. (1993), *Ria de Aveiro- Memórias da Natureza*. Câmara Municipal de Ovar, 137.
- [215] Ronen Z., Horvath-Gordon M., et Bollag J.M. (1994) « Biological and chemical mineralization of pyridine ». *Environ. Toxicol. Chem.*, **13**, 21-26.
- [216] Roques H., Capdeville B., Séropian J.C., et Grigoropoulou H. (1984) « Oxygénation par le peroxyde d'hydrogène des biomasses fixées utilisées en traitement biologique des eaux ». *Wat. Res.*, **18** (1), 103-110.
- [217] Rosen H. et Klebanoff S.J. (1981) « Role of iron and ethylenediaminetetraacetic acid in the bactericidal activity of a superoxide anion-generating system ». *Arch Biochem. Biophys.*, **208** (2), 512-9.
- [218] Rothschild W.G. et Allen A.O. (1958) « Studies in radiolysis of ferrous sulfate solutions, III. Air-free solutions at higher pH ». *Radiat. Res.*, **8**, 101-110.

- [219] Rush J.D. et Bielski H.J. (1985) « Pulse radiolytic studies of the reactions of HO₂/O₂⁻ with Fe(II)/Fe(III) ions. The reactivity of HO₂[•]/O₂^{•-} with Ferric ions and its implication on the occurrence of the Haber-Weiss reaction ». *J. Phys. Chem.*, **89**, 5062-5066.
- [220] Sabaté J., Bayona J.M., et Solanas A.M. (2001) « Photolysis of PAHs in aqueous phase by UV irradiation ». *Chemosphere*, **44**, 119-124.
- [221] Saim N., Dean J.R., Abdullah M.P., et Zakaria Z. (1997) « Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soil using Soxhlet extraction, pressurised and atmospheric microwave-assisted extraction, supercritical fluid extraction and accelerated solvent extraction ». *J. Chromatogr. A*, **791**, 361-366.
- [222] Sakai Y., Fukase T., Yasui H., et Shibata M. (1997) « An activated sludge process without excess sludge production ». *Wat. Sci. Technol.*, **36**, 163-170.
- [223] Sanders G., Jones K.C., et Hamilton-Taylor J. (1993) « A simple method to assess the susceptibility of polynuclear aromatic hydrocarbons to photolytic decomposition ». *Atmosph. Environ.*, **27A** (2), 139-144.
- [224] Saxe J.K., Allen H.E., et Nicol G.R. (2000) « Fenton oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons after surfactant-enhanced soil washing ». *Environ. Eng. Sci.*, **17** (4), 233-244.
- [225] Schulten H.R. (1996) « Three-dimensional, molecular structures of humic acids and their interactions with water and dissolved contaminants ». *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **64** (2), 147-162.
- [226] Sedlak D.L. et Andren A.W. (1991a) « Aqueous-phase oxidation of polychlorinated biphenyls by hydroxyl radicals ». *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 1419-1427.
- [227] Sedlak D.L. et Andren A.W. (1991b) « Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent ». *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 777-782.
- [228] Sedlak D.L. et Andren A.W. (1994) « The effect of sorption on the oxidation of polychlorinated biphenyls (PCBs) by hydroxyl radical ». *Wat. Res.*, **28** (5), 1207-1215.
- [229] Seinfeld J.H. (1989) « Urban air pollution: state of the science ». *Science*, **243**, 745-752.
- [230] Shu Y.Y. et Lai T.L. (2001) « Effect of moisture on the extraction efficiency of polycyclic aromatic hydrocarbons from soils under atmospheric pressure by focused microwave-assisted extraction ». *J. Chromatogr. A*, **927**, 131-141.
- [231] Sicilia D., Rubio S., Pérez-Bendito D., Maniasso N., et Zagatto E.A.G. (1999) « Anionic surfactants in acid media: a new cloud point extraction approach for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples ». *Anal. Chim. Acta*, **392**, 29-38.

- [232] Sigman M.E., Chevis E.A., Brown A., Barbas J.T., Dabestani R.T., et Burch L.E. (1996) « Enhanced photoreactivity of acenaphthylene in water: A. Product and mechanism study ». *J. Photochem. Photobiol., A Chem.*, **94**, 149-155.
- [233] Sigman M.E., Schuler P.F., Ghosh M.M., et Dabestani R.T. (1998) « Mechanism of pyrene photochemical oxidation in aqueous and surfactant solutions ». *Environ. Sci. Technol.*, **32** (24), 3980-3985.
- [234] Smith J.R.L. et Norman R.O.C. (1963) « Hydroxylation. Part I. The oxidation of benzene and toluene by Fenton's reagent ». *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2897-2905.
- [235] Staehelin J. et Hoigné J. (1982) « Decomposition of ozone in water ; rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide ». *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 676-681.
- [236] Stehr J., Müller T., Svensson K., Kamnerdetch C., et Scheper T. (2001) « Basic examinations on chemical pre-oxidation by ozone for enhancing bioremediation of phenanthrene contaminated soils ». *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **57**, 803-809.
- [237] Sudoh M., Kodera T., Sakai K., Zhang J.Q., et Koide K. (1986) « Oxidative degradation of phenol effluent with electrogenerated Fenton's reagent ». *J. Chem. Eng. Jpn.*, **19**, 513-518.
- [238] Sun F., Littlejohn D., et Gibson M.D. (1998) « Ultrasonication extraction and solid phase extraction clean-up for determination of US EPA 16 priority pollutant polycyclic aromatic hydrocarbons in soils by reversed-phase absorption detection ». *Anal. Chim. Acta*, **364**, 1-11.
- [239] Swallow K.C., Taghizadeh K., Weakland S., Plummer E.F., Busby W.F. Jr., et Lafleur A.L. (1995) « Photooxidation of selected polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous organic media in the presence of Ti(IV)oxide ». *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **60**, 113-122.
- [240] Symons R.K. et Crick I. (1983) « Determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in refinery effluent by high-performance liquid chromatography ». *Anal. Chim. Acta*, **151**, 237-243.
- [241] Tamagaki S., Sasaki K., et Tagaki W. (1989a) « Fe(III)-catalyzed aromatic hydroxylation with H₂O₂ in the presence of a variety of electron-transfer agents ». *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 153-158.
- [242] Tamagaki S., Suzuki K., et Tagaki W. (1989b) « Aromatic hydroxylation with an iron(III)-catechol-H₂O₂ system. Mechanistic implication of the role of catechol ». *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 148-152.
- [243] Tanaka K., Abe K., Sheng C. Y., et Hisanaga T. (1992) « Photocatalytic wastewater treatment combined with ozone pretreatment ». *Envir. Sci. Technol.* **26**, 2534-2536.
- [244] Tang W.Z. et Huang C.P. (1996) « 2,4-Dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent ». *Environ. Technol.*, **17**, 1371-1378.

- [245] Tang J., Carroquino M.J., Robertson B.K., et Alexander M. (1998) « Combined effect of sequestration and bioremediation in reducing the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil ». *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 3586-3590.
- [246] Taube H. et Bray W. C. (1940) « Chain reactions in aqueous solutions containing ozone, hydrogen peroxide and acid ». *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 3357-3373.
- [247] Tiehm A. (1994) « Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the presence of synthetic surfactants ». *Appl. Environ. Microbiol.*, **60** (1), 258-263.
- [248] Tiehm A., Stieber M., Werner P., et Frimmel F.H. (1997) « Surfactant-enhanced mobilization and biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in manufactured gas plant soil ». *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2570-2576.
- [249] Tomiyasu H., Fukutomi H., et Gordon G. (1985) « Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution ». *Inorg. Chem.* **24**, 2962-2966.
- [250] Trapido M., Veressinina Y., et Munter R. (1995) « Ozonation and advanced oxidation processes of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solutions - A kinetic study ». *Environ. Technol.*, **16**, 729-740.
- [251] Trapido M., Veressinina Y., et Munter R. (1997) « Ozonation, ozone/UV and UV destruction of some environmental pollutants – A comparative study ». *Proceeding of the Second International Symposium*, September 1997, **Chap. 4**, 90-101.
- [252] Tuhkanen T.A. et Beltrán F.J. (1995) « Intermediates of the oxidation of naphthalene in water with the combination of hydrogen peroxide and UV radiation ». *Chemosphere*, **30** (8), 1463-1475.
- [253] Tyre B.W., Watts R.J., et Miller G.C. (1991) « Treatment of four biorefractory contaminants in soils using catalyzed hydrogen peroxide ». *J. Environ. Qual.*, **20**, 832-838.
- [254] Tzedakis T., Savall A., et Clifton M.J. (1989) « The electrochemical regeneration of Fenton's reagent in the hydroxylation of aromatic substrates: Batch and continuous processes ». *J. Appl. Electrochem.*, **19** (6), 911-921.
- [255] Upham B.L.L., Jehng Jyun Yao J.E., Trosko J.E., et Masten S.J. (1995) « Determination of the efficacy of ozone treatment systems using a gap junction intercellular communication bioassay ». *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 2923-2928.
- [256] Urano K., Saito M., et Murata C. (1984) « Adsorption of surfactants on sediments ». *Chemosphere*, **13**, 293-300.
- [257] Urmal M.L. et Rangel C.M. (1998) « Catalytic systems for the oxidation of organic pollutants ». In: *Chemistry, Energy and the Environment*, ed. Sequeira C.A.C. et Moffat J.B. (The Royal Society of Chemistry), 427-434.
- [258] Utset B., Garcia J., Casado J., Domènech X., et Peral J. (2000) « Replacement of H₂O₂ by O₂ in Fenton and photo-Fenton reactions ». *Chemosphere*, **41** (8), 1187-1192.

- [259] Valentine R.L. et Wang H.C.A. (1998) « Iron oxide catalyzed oxidation of quinoline by hydrogen peroxide ». *J. Environ. Eng.*, **124**, 31-38.
- [260] Valsaraj K.T. et Thibodeaux L.J. (1989) « Relationship between micelle-water and octanol-water partition constants for hydrophobic organics of environmental interest ». *Wat. Res.*, **23**, 183-189.
- [261] Venkatadri R. et Peters R.W. (1993) « Chemical oxidation technologies: Ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis ». *Hazard. Waste Hazard. Mater.*, **10**, 107-131.
- [262] Ventura A., Jacquet G., Bermond A., et Camel V. (2002) « Electrochemical generation of the Fenton's reagent: application to atrazine degradation ». *Wat. Res.*, **36**, 3517-3522.
- [263] Vigon B.W. et Rubin A.J. (1989) « Practical considerations in the surfactant-aided mobilization of contaminants in aquifers ». *J. Water Pollut. Control Fed.*, **61**, 1233-1240.
- [264] Voelker B.M. et Sulzberger B. (1996) « Effects of fulvic acid on Fe(II) oxidation by hydrogen peroxide ». *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 1106-1114.
- [265] Voelker B.M., Morel F.M.M., et Sulzberger B. (1997) « Iron redox cycling in surface waters: effects of humic substances and light ». *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 1004-1011.
- [266] Volkering F., Breure A.M., van Andel J.G., et Rulkens R.H. (1995) « Influence of nonionic surfactants on bioavailability and biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons ». *Appl. Environ. Microbiol.*, **61**, 1699-1705.
- [267] Vollmuth S. et Niessner R. (1995) « Degradation of PCDD, PCDF, PAH, PCB, and chlorinated phenols during the destruction-treatment of landfill seepage water in laboratory model reactor (UV, ozone, and UV/ozone) ». *Chemosphere*, **30**, 2317-2331.
- [268] Von Gunten U. (2003) « Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation ». *Wat. Res.*, **37**, 1443-1467.
- [269] Walling C. (1975) « Fenton's Reagent Revisited ». *Acc. Chem. Res.*, **8**, 125-131.
- [270] Walling C. et El-Taliawi G.M. (1973) « Fenton's reagent. II. Reactions of carbonyl compounds and α,β -unsaturated acids ». *J. Am. Chem. Soc.*, **95** (3), 844-847.
- [271] Walling C. et Goosen A. (1973) « Mechanism of the ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. Effect of organic substrates ». *J. Am. Chem. Soc.*, **95** (9), 2987-2991.
- [272] Walling C. et Johnson R.A. (1975) « Fenton's reagent. V. Hydroxylation and side chain cleavage of aromatics ». *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 363-367.

- [273] Wang C.X., Yediler A., Peng A., et Kettrup A. (1995) « Photodegradation of phenanthrene in the presence of humic substances and hydrogen peroxide ». *Chemosphere*, **30**, 501-510.
- [274] Wang Y., Fengkai L., Zhulu L., Zheng X., et Yubin T. (1999) « Photolysis of anthracene and chrysene in aquatic systems ». *Chemosphere*, **38** (6), 1273-1278.
- [275] Wardman P. et Candeias L.P. (1996) « Fenton Centennial Symposium. Fenton chemistry: An introduction ». *Radiation Research*, **145**, 523-531.
- [276] Watts R.J. (1992) « Hydrogen peroxide for physicochemically degrading petroleum-contaminated soils ». *Remediation*, **2**, 413.
- [277] Watts R.J. et Stanton P.C. (1999) « Mineralization of sorbed and NAPL-phase hexadecane by catalyzed hydrogen peroxide ». *Wat. Res.*, **33** (6), 1405-1414.
- [278] Watts R.J., Udell M.D., Rauch P.A., et Leung S.W. (1990) « Treatment of pentachlorophenol contaminated soils using Fenton's reagent ». *Hazard. Waste Hazard. Matter.*, **7**, 335-345.
- [279] Watts R.J., Udell M.D., et Monsen R.M. (1993) « Use of iron minerals in optimizing the peroxide treatment of contaminated soils ». *Ater Environ. Res.*, **65**, 839-844.
- [280] Watts R.J., Bottenberg B.C., Hess T.F., Jensen M.D., et Teel A.L. (1999a) « The role of reductants in the enhanced desorption and transformation of chloroaliphatic compounds by modified Fenton's reactions ». *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 3432-3437.
- [281] Watts R.J., Udell M.D., Kong S.G., et Leung S.W. (1999b) « Fenton-like soil remediation catalyzed by naturally occurring iron minerals ». *Environ. Eng. Sci.*, **16** (1), 93-103.
- [282] Watts R.J., Stanton P.C., Howsawkung J., et Teel A.L. (2002) « Mineralization of a sorbed polycyclic aromatic hydrocarbon in two soils using catalyzed hydrogen peroxide ». *Wat. Res.*, **36** (17), 4283-4292.
- [283] Wei W. K. (1986) « Use of ozone in the treatment of water for potable purposes ». *Wat. Sci. Technol.*, **18**, 95-108.
- [284] Wei Y., Van Houten R.T., Borger A.R., Eikelboom D.H., et Fan Y. (2003) « Minimization of excess sludge production for biological wastewater treatment ». *Wat. Res.*, **37**, 4453-4467.
- [285] Weinberger R. et Cline Love L.J. (1984) « Luminescence properties of polycyclic aromatic hydrocarbons in colloidal or microcrystalline suspensions ». *Spectrochim. Acta.*, **40A**, 49-55.
- [286] Weiss J. (1935) « Investigations on the radical HO_2^\bullet in solution ». *Trans. Faraday Soc.* **31**, 668-681.

- [287] Wen S., Zhao J., Sheng G., Fu J., et Peng P. (2002) « Photocatalytic reactions of phenanthrene at TiO₂/water interfaces ». *Chemosphere*, **46**, 871-877.
- [288] Wen S., Zhao J., Sheng G., Fu J., et Peng P. (2003) « Photocatalytic reactions of pyrene at TiO₂/water interfaces ». *Chemosphere*, **50**, 111-119.
- [289] Wilson S.C. et Jones K.C. (1993) « Bioremediation of soil contaminated with polynuclear aromatic hydrocarbons: a review ». *Environ. Pollut.*, **81**, 229-249.
- [290] Xue Y. et Traina S.J. (1996) « Oxidation kinetics of Co(II)-EDTA in aqueous and semi-aqueous goethite suspensions ». *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 1975-1981.
- [291] Yao J.-J., Huang Z.-H., et Masten S.J. (1998a) « The ozonation of benzo(a)anthracène: pathway and product identification ». *Wat. Res.*, **32**, 3235-3244.
- [292] Yao J.-J., Huang Z.-H., et Masten S.J. (1998b) « The ozonation of pyrene: pathway and product identification ». *Wat. Res.*, **32**, 3001-3012.
- [293] Yasui H. et Shibata M. (1994) « An innovative approach to reduce excess sludge production in the activated sludge process ». *Wat. Sci. Technol.*, **30**, 11-20.
- [294] Yasui H., Nakamura K., Sakuma S., Iwasaki M., et Sakai Y. (1996) « A full-scale operation of a novel activated sludge process without excess sludge production ». *Wat. Sci. Technol.*, **34**, 395-404.
- [295] Ye D., Akmal Siddiqi M., Maccubbin A.E., Kumar S., et Sikka H.C. (1996) « Degradation of polynuclear aromatic hydrocarbons by *Sphingomonas paucimobolis* ». *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 136-142.
- [296] Yeom I.T., Ghosh M.M., Cox C.D., et Robinson K.G. (1995) « Micellar solubilization of polynuclear aromatic hydrocarbons in coal tar-contaminated soils ». *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 3015-3021.
- [297] Yeom I.T., Ghosh M.M., et Cox C.D. (1996) « Kinetic aspects of surfactant solubilization of soil-bound polycyclic aromatic hydrocarbons ». *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 1589-1595.
- [298] Yoon J., Kim S., Lee D.S., et Huh J. (2000) « Characteristics of *p*-chlorophenol degradation by photo-Fenton oxidation ». *Wat. Sci. Technol.*, **42**, 219-224.
- [299] Zeng Y. et Hong P.K.A. (2002) « Slurry-phase ozonation for remediation of sediments contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbons ». *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **52**, 58-68.
- [300] Zeng Y., Hong P.K.A., et Wavrek D.A. (2000a) « Chemical-biological treatment of pyrene ». *Wat. Res.*, **34** (4), 1157-1172.
- [301] Zeng Y., Hong P.K.A., et Wavrek D.A. (2000b) « Integrated chemical-biological treatment of benzo[a]pyrene ». *Environ. Sci. Technol.*, **34** (5), 854-862.

- [302] Zepp R.G., Faust B.C., et Hoigné J. (1992) « Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron(II) with hydrogen peroxide : The photo-Fenton reaction ». *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 313-319.
- [303] Zheng Z. et Obbard J.P. (2001) « Effect of non-ionic surfactants on elimination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil-slurry by *Phanerochaete chrysosporium* ». *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **76**, 423-429.
- [304] Zheng Z. et Obbard J.P. (2002) « Evaluation of an elevated non-ionic surfactant critical micelle concentration in a soil/aqueous system ». *Wat. Res.*, **36**, 2667-2672.
- [305] Zhu L. et Feng S. (2003) « Synergistic solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by mixed anionic-nonionic surfactants ». *Chemosphere*, **53**, 459-467.
- [306] Zuo Y. et Hoigné J. (1992) « Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron(III)-oxalato complexes ». *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1014-1022.

ANNEXES

ANNEXE I :

Structure et propriétés des HAP

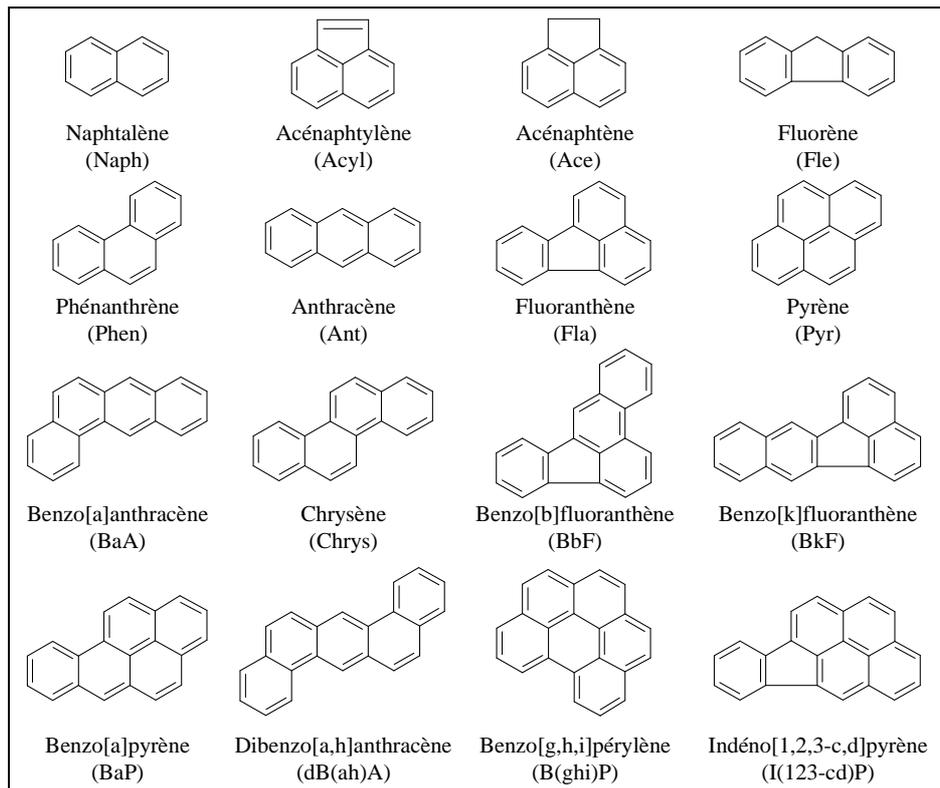


Figure I.1 : Structure des 16 HAP classés polluants prioritaires par l'Agence Américaine de Protection de l'Environnement.

Tableau I.1 : Propriétés physico-chimiques des 16 HAP.

HAP	Formule	MM	Solubilité dans l'eau à 25°C (mg.L ⁻¹) ^a	Log K _{ow} ^a	Point d'ébullition (°C) ^b	Pression de vapeur à 20°C (mm Hg) ^b
Naph	C ₁₀ H ₈	128,2	32	3,4	218	2,3x10 ⁻¹
Acyl	C ₁₂ H ₈	152,2	3,93	4,1	280	-
Ace	C ₁₂ H ₁₀	154,2	3,4	4,3	279	1,55x10 ⁻³
Fle	C ₁₃ H ₁₀	166,2	1,9	4,2	298	10 ⁻³
Phen	C ₁₄ H ₁₀	178,2	1,3	4,4	340	6,8x10 ⁻⁴
Ant	C ₁₄ H ₈	178,2	0,07	4,5	340	1,95x10 ⁻⁴
Fla	C ₁₆ H ₁₀	202,3	0,26	5,2	375	10 ⁻²
Pyr	C ₁₆ H ₁₀	202,3	0,14	5,3	393	6,85x10 ⁻⁷
BaA	C ₁₈ H ₁₂	228,3	0,01	5,6	438	5x10 ⁻⁹
Chrys	C ₁₈ H ₁₂	228,3	0,002	5,6	448	6,3x10 ⁻⁹
BbF	C ₂₀ H ₁₂	252,3	0,0015	6,6	398 ; 487	-
BkF	C ₂₀ H ₁₂	252,3	0,008	6,8	480	-
BaP	C ₂₀ H ₁₂	252,3	0,0038	6,0	495	5,49x10 ⁻⁹
dB(ah)A	C ₂₂ H ₁₄	278,3	0,0005	6,0	524 ; 498	-
B(ghi)P	C ₂₂ H ₁₂	276,3	0,0003	7,0	500	-
I(123-cd)P	C ₂₂ H ₁₂	276,3	0,0002	7,7	536-505	-

^a : Manoli et Samara (1999)

^b : Martens et Frankenberger (1995)

ANNEXE II :

Fonctionnement d'une station d'épuration urbaine : cas particulier de la station d'Achères

Photo II.1 : Photo aérienne de la station d'épuration d'Achères.



Figure II.1 : Schéma du traitement des eaux usées.

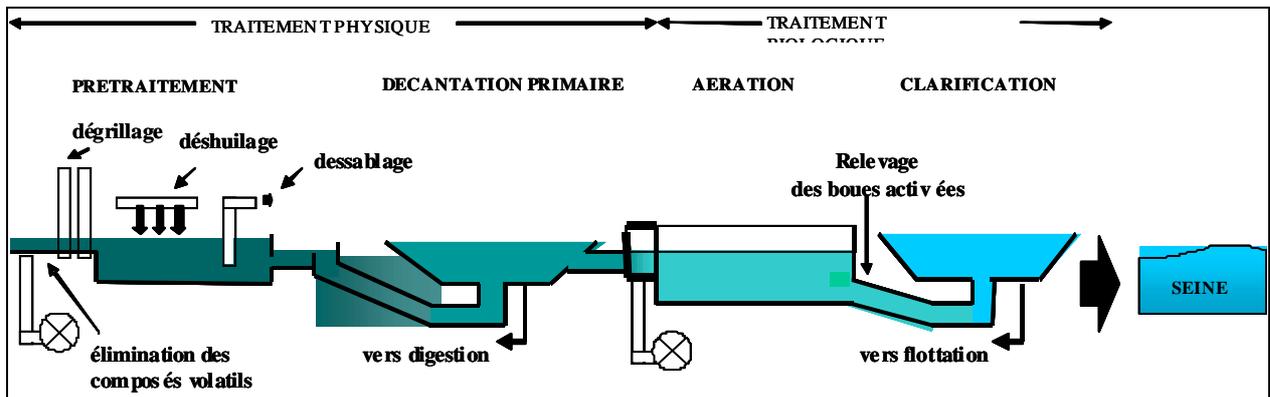
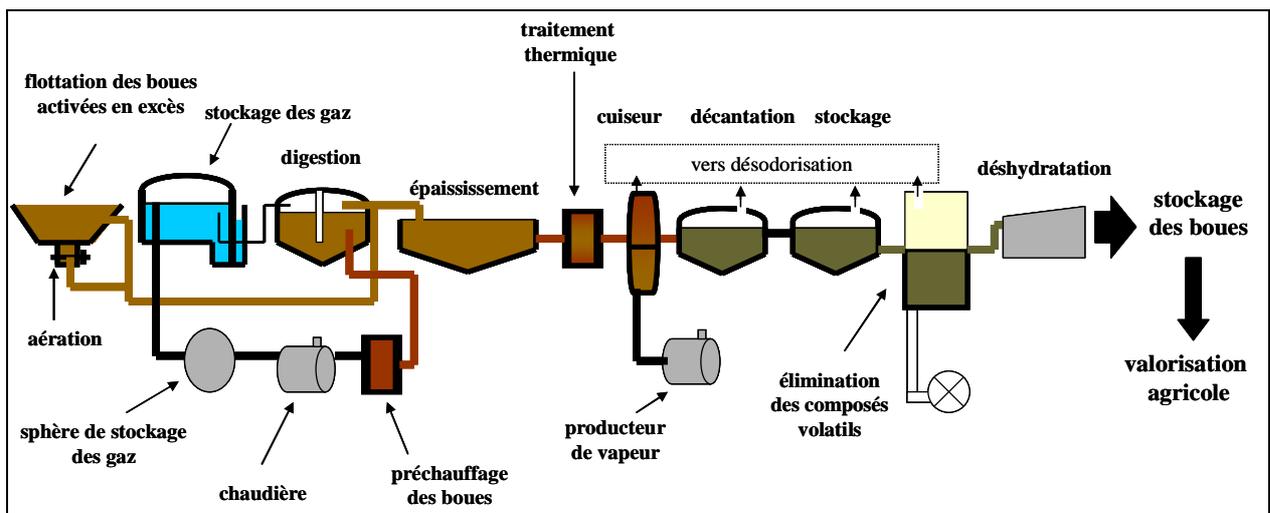


Figure II.2 : Schéma du traitement des boues.



ANNEXE III :

Les procédés d'oxydation avancée - schémas réactionnels

Dans cette annexe, sont rassemblés les schémas indiquant les principales réactions intervenant dans les différents procédés d'oxydation avancée, celles-ci étant reprises par ailleurs dans le **Tableau III.1** en ce qui concerne la génération des radicaux hydroxyles.

Photolyse simple (UV)

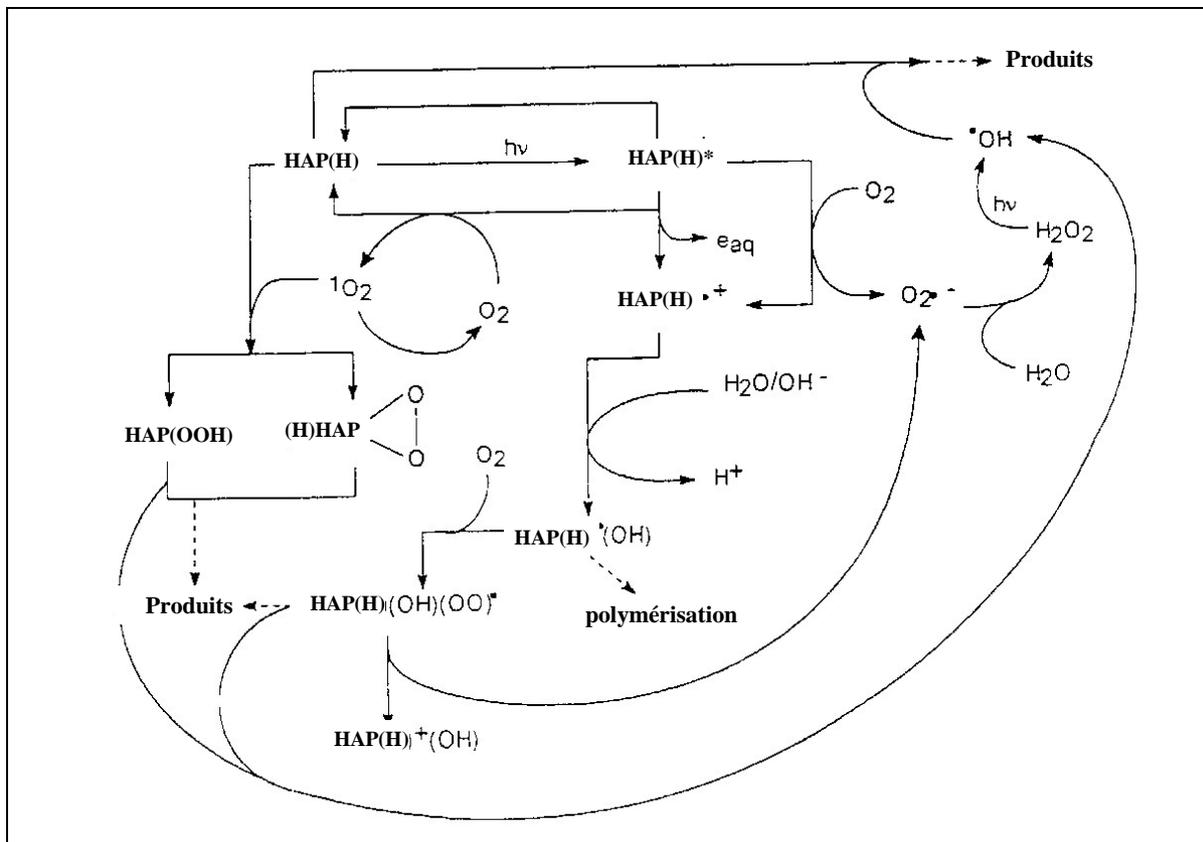


Figure III.1 : Schéma réactionnel de la photolyse des HAP dans une solution aqueuse en présence d'oxygène (d'après Miller et Olejnik, 2001).

Photolyse combinée (UV/H₂O₂)

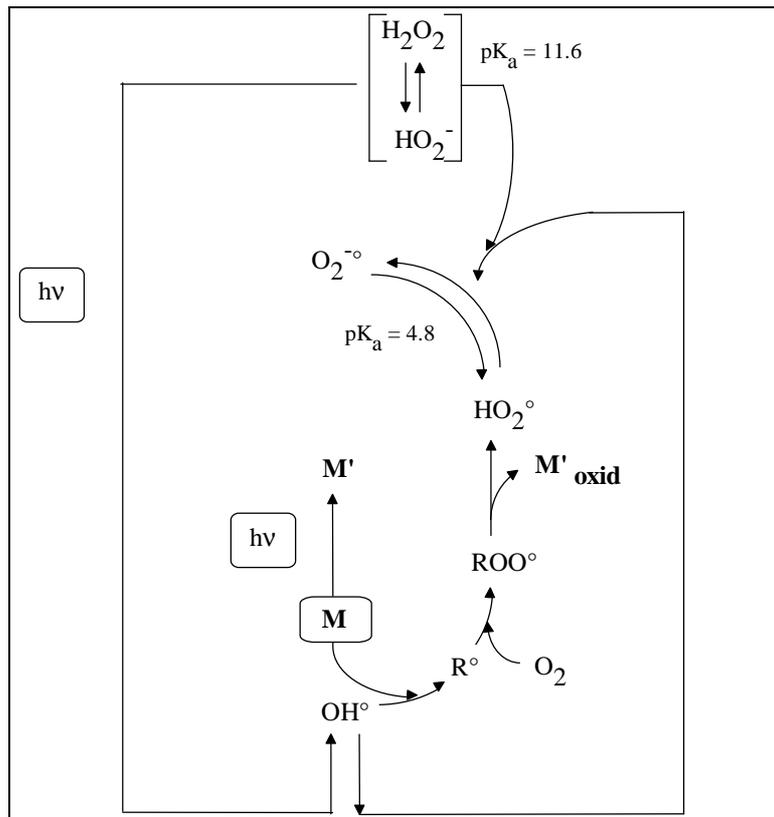


Figure III.2 : Principales réactions intervenant dans le système UV/H₂O₂.

Ozonation simple (O₃)

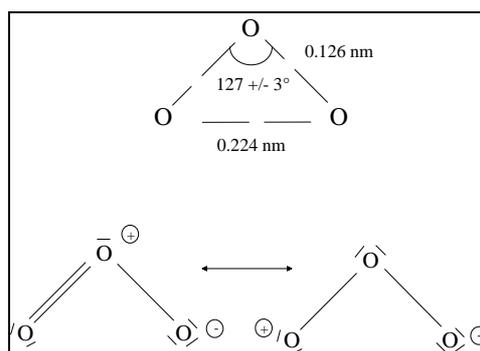


Figure III.3 : Structure de l'ozone moléculaire, et ses formes mésomères (d'après Horvath et al., 1985).

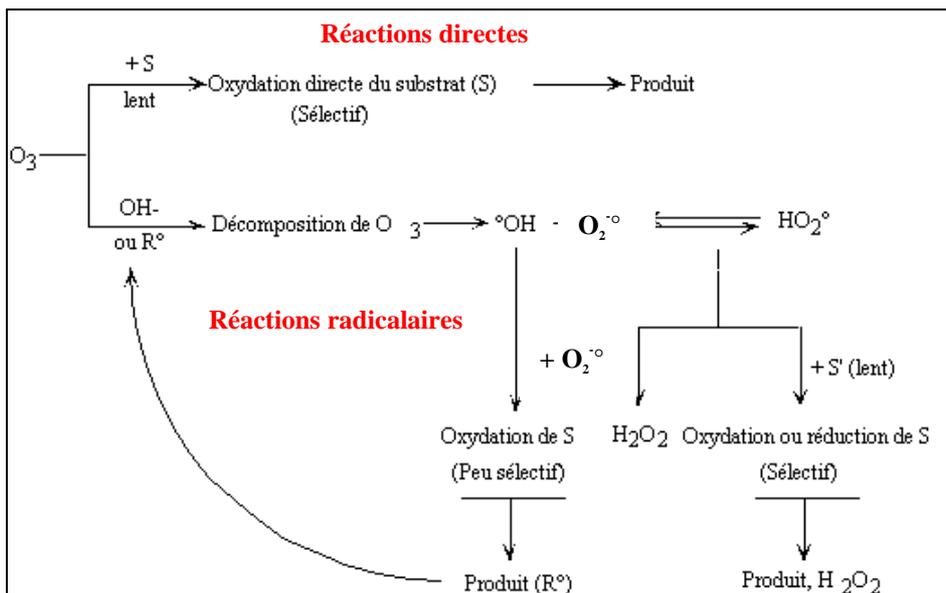


Figure III.4 : Voies d'oxydation d'un substrat S par ozonation.

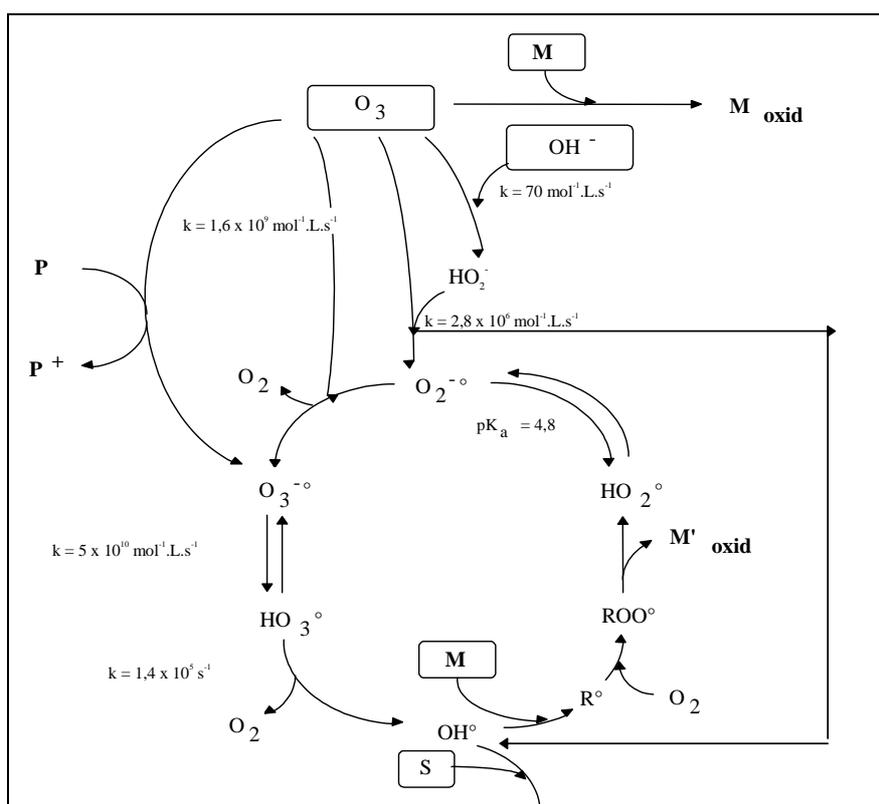


Figure III.5 : Mécanismes mis en jeu lors de l'oxydation d'un composé organique M par ozonation en milieu $\text{pH} \leq 8$ (d'après Glaze, 1986). S : « scavenger », composé consommant les radicaux hydroxyles ; P : « promoter », composé accélérant la décomposition de l'ozone.

Ozonation combinée (O₃/H₂O₂)

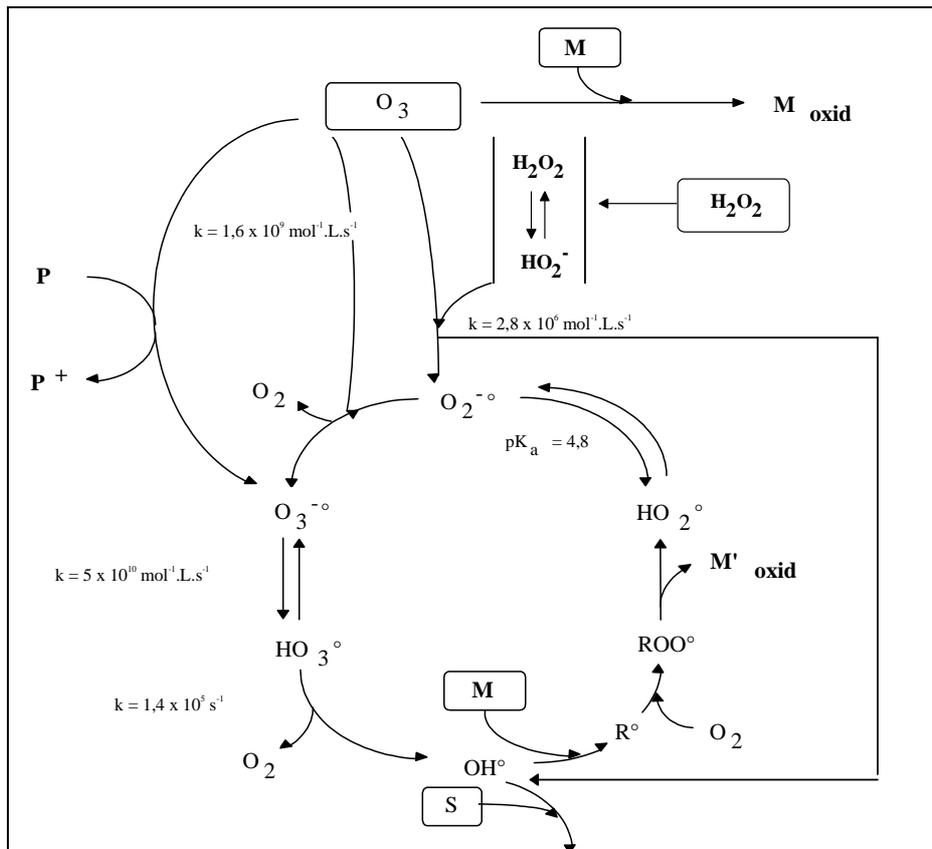


Figure III.6 : Mécanismes mis en jeu lors de l'oxydation d'un composé organique M par O₃/H₂O₂ (d'après Glaze, 1986).

Ozonation combinée (O₃/UV)

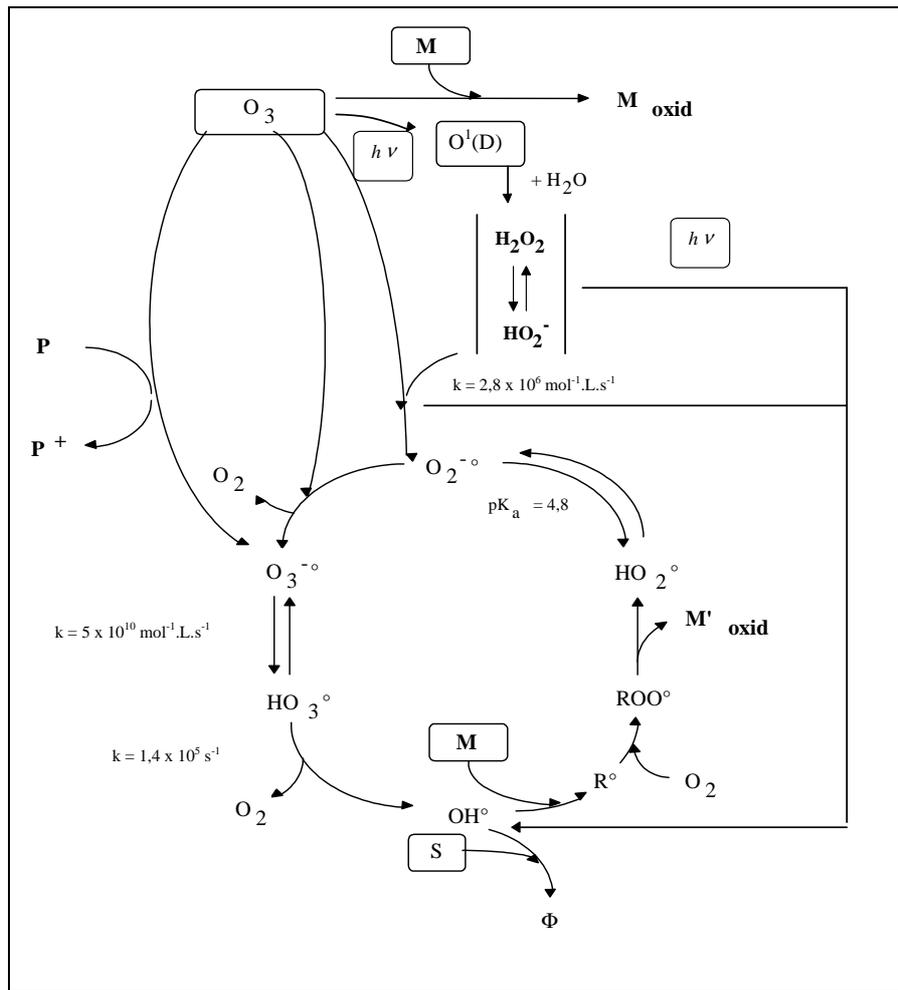


Figure III.7 : Mécanismes mis en jeu lors de l'oxydation d'un composé organique M par O₃/UV (d'après Glaze, 1986).

Fenton photo-assisté

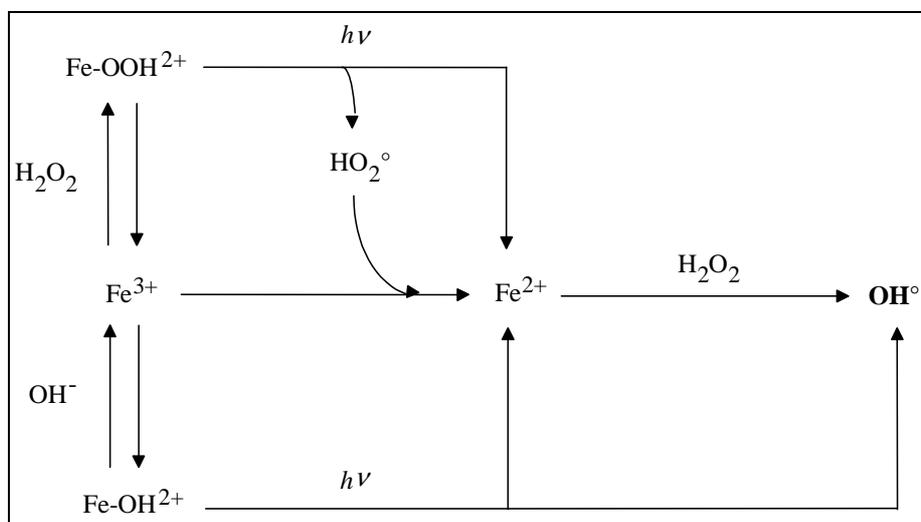


Figure III.8 : Réactions se produisant dans le système photo-Fenton.

TiO₂/UV

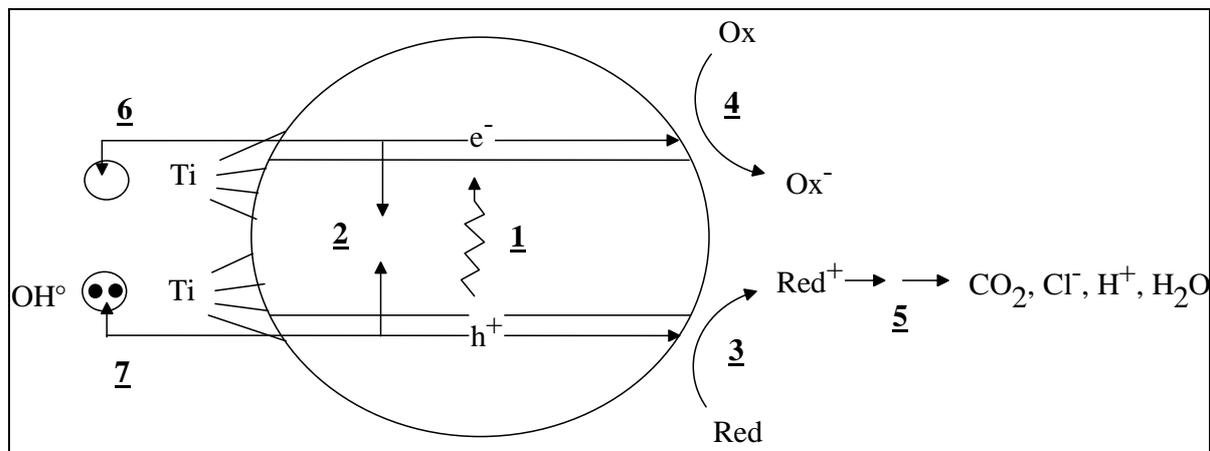


Figure III.9 : Principe de la photocatalyse hétérogène sur oxyde de titane (d'après Hoffmann et al., 1995).

$h\nu$: radiation UV, h^+_{VB} trous dans la bande de valence, e^-_{CB} électrons dans la bande de conduction.

- 1 : passage d'un électron dans la bande de conduction, suite à l'énergie apportée par le photon ($\lambda \leq 400$ nm).
- 2 : recombinaison de certains électrons et trous (dissipation d'énergie sous forme de chaleur).
- 3 : réaction du trou avec un composé donneur d'électrons (i.e. réducteur) adsorbé : il s'agit d'une oxydation.
- 4 : réaction de l'électron avec un composé accepteur d'électrons (i.e. oxydant) adsorbé : il s'agit d'une réduction.
- 5 : oxydation des composés présents dans la solution (et minéralisation dans certains cas).
- 6 : piégeage d'un électron de la bande de conduction dans une liaison de surface pour donner Ti(III)
- 7 : piégeage d'un trou de la bande de valence sur un groupement titanol de surface (réaction précédemment écrite sous la forme : $h^+_{VB} + OH^-(\text{surface}) \rightarrow OH^\bullet$).

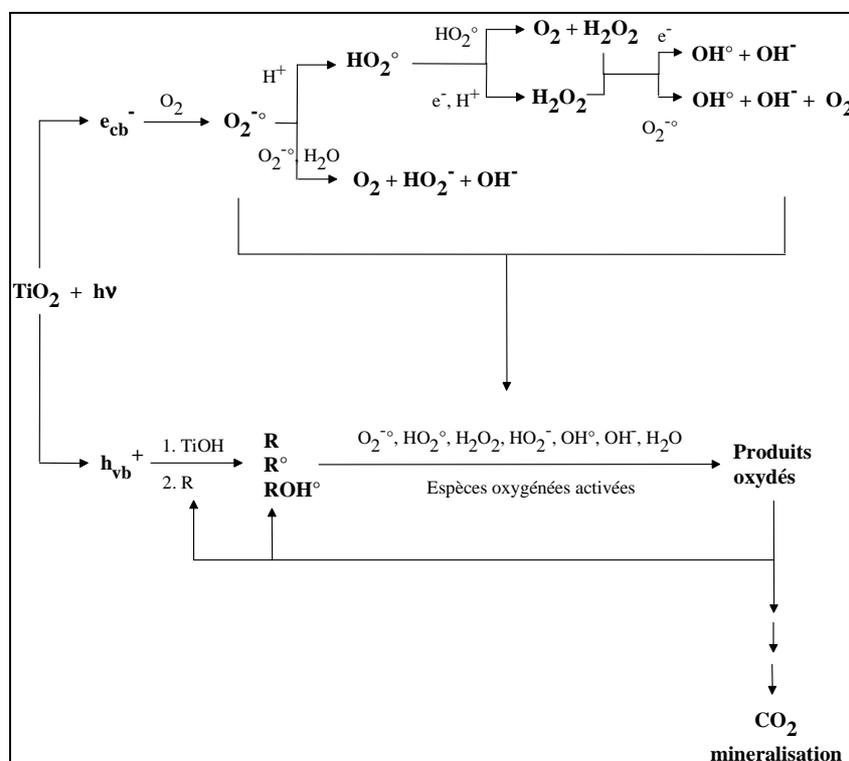


Figure III.10 : Réactions intervenant dans le système TiO₂/UV.

Tableau III.1 : Les procédés d'oxydation avancée et leurs réactions d'initiation.

Procédé		Réactions d'initiation
Photolyse	UV <i>Photolyse simple</i>	$M + h\nu \rightarrow M^*$ $M^* + O_2 \rightarrow M + {}^1O_2$ $M^* \rightarrow M^{*+} + e^-_{\text{aqueux}}$ $M + {}^1O_2 \rightarrow MOO \rightarrow M_{\text{oxydé}} + \mathbf{OH^\bullet}$ $O_2 + e^-_{\text{aqueux}} \rightarrow O_2^{\bullet-}$ $O_2^{\bullet-} + H_2O \rightarrow H_2O_2$ $H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2 \mathbf{OH^\bullet}$
	H ₂ O ₂ - UV <i>Photolyse combinée</i>	$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2 \mathbf{OH^\bullet}$
I Ozonation	O ₃ <i>Ozonation simple</i>	$O_3 + H_2O \rightarrow O_2 + 2 \mathbf{OH^\bullet}$ $O_3 + OH^- \rightarrow HO_2^- + O_2$ $O_3 + HO_2^- \rightarrow O_2^{\bullet-} + O_2 + \mathbf{OH^\bullet}$
	O ₃ - UV <i>Ozonation combinée</i>	$O_3 + h\nu \rightarrow O(^1D) + O_2$ $O(^1D) + H_2O \rightarrow 2 \mathbf{OH^\bullet}$
	O ₃ - H ₂ O ₂ <i>Ozonation combinée</i>	$H_2O_2 \leftrightarrow HO_2^- + H^+$ $O_3 + HO_2^- \rightarrow O_2^{\bullet-} + O_2 + \mathbf{OH^\bullet}$
	O ₃ - H ₂ O ₂ - UV <i>Ozonation combinée</i>	$H_2O_2 \leftrightarrow HO_2^- + H^+$ $O_3 + HO_2^- \rightarrow O_2^{\bullet-} + O_2 + \mathbf{OH^\bullet}$ $O_3 + h\nu \rightarrow O(^1D) + O_2$ $O(^1D) + H_2O \rightarrow 2 \mathbf{OH^\bullet}$
Fenton	Fe ²⁺ - H ₂ O ₂ <i>Fenton classique</i>	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + \mathbf{OH^\bullet}$
	Fe ³⁺ - H ₂ O ₂ - UV <i>Photo-Fenton</i>	$Fe^{3+} + H_2O_2 \leftrightarrow FeOOH^{2+} + H^+$ $Fe^{3+} + OH^- \leftrightarrow FeOH^{2+}$ $FeOOH^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\bullet}$ $FeOH^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + \mathbf{OH^\bullet}$ $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + \mathbf{OH^\bullet}$
	<i>Electro-Fenton</i>	$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$ $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$ $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + \mathbf{OH^\bullet}$
Photocatalyse hétérogène	TiO ₂ - UV	$TiO_2 + h\nu \rightarrow e_{CB}^- + h_{VB}^+$ $h_{VB}^+ + OH^-_{\text{surface}} \rightarrow \mathbf{OH^\bullet}$ $h_{VB}^+ + H_2O_{\text{adsorbé}} \rightarrow \mathbf{OH^\bullet} + H^+$ $e_{CB}^- + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet-}$ $O_2 + e_{CB}^- + 2 H_{aq}^+ \rightarrow H_2O_2$ $H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2 \mathbf{OH^\bullet}$ $H_2O_2 + e_{CB}^- \rightarrow \mathbf{OH^\bullet} + OH^-$

ANNEXE IV :

Procédés d'oxydation avancée appliqués à des HAP en présence d'un solvant organique

Naphtalène

Deux procédés d'oxydation ont été appliqués pour la dégradation du naphtalène dans des mélanges eau/solvant organique : la photolyse et la photocatalyse. Chen et al. (1996) ont déterminé un temps de demi-vie de 23 min environ et une constante de vitesse de dégradation du premier ordre de $5,11 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ pour le naphtalène seul dans un mélange eau/méthanol 50/50 (v/v) après irradiation UV. La dégradation du naphtalène dans un mélange des 16 HAP et dans un mélange eau/triéthylamine 2/1 (v/v) par le procédé TiO_2/UV est extrêmement faible avec un temps de demi-vie de 51 h seulement (Ireland et al., 1995). Cependant, la constante de vitesse de dégradation initiale est légèrement plus élevée que pour la photolyse. Il semblerait donc qu'en début de réaction la présence du catalyseur favorise la dégradation du naphtalène mais que, par la suite, la dégradation soit rapidement inhibée. Ceci est peut être dû à l'adsorption de sous-produits d'oxydation sur le catalyseur, qui empêcherait ensuite les réactions de dégradation de se produire.

L'irradiation UV paraît donc plus efficace que la catalyse hétérogène photoassistée TiO_2/UV pour dégrader le naphtalène dans un mélange eau/solvant organique.

Acénaphthylène

La photolyse, le réactif de Fenton et le procédé TiO_2/UV ont été appliqués pour la dégradation de l'acénaphthylène seul ou en mélange dans quatre milieux différents. Dans une solution de méthanol aérée ou purgée avec de l'azote et à une concentration initiale de 10 mg.L^{-1} environ, aucune dégradation de l'acénaphthylène n'est observée après 4,5 h d'irradiation UV (Sigman et al., 1996). Par contre, dans l'éthanol pur à 30°C , Lee et al. (2001a) ont observé une totale disparition de l'acénaphthylène seul ($C_0=89,8 \text{ mg.L}^{-1}$) après 3 h de réaction en présence du réactif de Fenton à des concentrations élevées en peroxyde d'hydrogène ($2,3 \text{ mol.L}^{-1}$) et en ions ferreux ($8,1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$). Le traitement par le procédé TiO_2/UV est beaucoup moins efficace. En effet, après un peu plus de 3 h de réaction, seulement 50% de dégradation de l'acénaphthylène, seul ou dans un mélange de 16 HAP, a été observé (Ireland et al., 1995 ; Swallow et al., 1995). Cependant, il est important de noter que Ireland et al. (1995) ne

précisent pas la concentration initiale en acénaphthylène dans le mélange et que, dans l'étude de Swallow et al. (1995), la concentration initiale en acénaphthylène est relativement élevée (11 fois supérieure à celle dans l'étude avec le réactif de Fenton).

Au vu des différences de concentrations initiales en HAP et de solvants organiques utilisés, le réactif de Fenton et le procédé TiO₂/UV ont une efficacité similaire. Par contre, il semblerait que la photolyse soit inefficace pour dégrader l'acénaphthylène dans du méthanol pur.

Acénaphthène

La photolyse de l'acénaphthène dans un mélange de sept HAP a été étudiée dans l'hexane, le toluène, l'acétone, le dichlorométhane, l'acétonitrile et le méthanol (*Low et al., 1987*). Des temps de demi-vie relativement longs sont observés pour les réactions ayant lieu dans les solvants apolaires, c'est-à-dire l'hexane (28 h) et le toluène (7 h environ). Les temps de demi-vie en présence de solvants plus polaires sont réduits (<3 h) à l'exception de la photolyse dans le méthanol (7,75 h). La réactivité de l'acénaphthène semble donc indépendante de la polarité du solvant utilisé. Par contre, le méthanol étant connu pour consommer les radicaux, il est fort probable que la photolyse de l'acénaphthène fasse intervenir les radicaux tels que les radicaux HO₂[•] et O₂^{•-}, et les radicaux hydroxyles. La dégradation de l'acénaphthène dans un mélange de 16 HAP par TiO₂/UV dans un milieu eau/triéthylamine 2/1 (v/v) est très limitée, le temps de demi-vie étant de 98 h (*Ireland et al., 1995*).

Quel que soit le solvant organique, l'irradiation UV est donc plus efficace pour dégrader l'acénaphthène que le procédé TiO₂/UV.

Fluorène

Sabaté et al. (2001) ont montré que la dégradation du fluorène seul (C₀=10 mg.L⁻¹) dans un mélange eau/éthanol 75/25 (v/v) par photolyse UV était plus efficace qu'en présence du catalyseur TiO₂. En effet, le temps de demi-vie du fluorène passe de 90 min en présence de celui-ci, à 2 min en l'absence de TiO₂. Quand le fluorène est dégradé par TiO₂/UV dans un mélange de 16 HAP et en présence de triéthylamine, le temps de demi-vie est extrêmement long (380 h) (*Ireland et al., 1995*). Cependant, la concentration initiale dans cette étude n'est pas précisée et la compétition avec les autres HAP peut inhiber la photolyse du fluorène. Miller et Olejnik (2001) ont également étudié la photolyse du fluorène seul, mais dans un mélange eau/méthanol 50/50 (v/v). Bien que la concentration initiale en fluorène soit considérablement plus faible que dans l'étude de Sabaté et al. (2001) (0,9 µg.L⁻¹ au lieu de

10 mg.L⁻¹), la dégradation est plus lente puisque seulement 48% du fluorène est dégradé après 10 min d'irradiation contre 50% après 2 min dans le mélange eau/éthanol 75/25 (v/v). Le pourcentage en méthanol dans l'étude de Miller et Olejnik (2001) étant plus élevé que le pourcentage en éthanol dans l'étude de Sabaté et al. (2001), il est possible que la compétition du méthanol pour l'absorption de la lumière ralentisse la dégradation du fluorène.

D'autre part, Miller et Olejnik (2001) ont étudié l'effet de l'oxygène sur la vitesse de photolyse du fluorène. La présence d'oxygène inhibe la dégradation du fluorène. En effet, en l'absence d'oxygène (solution purgée à l'hélium), 92% du fluorène sont dégradés contre seulement 48% à l'air libre et 40% sous un flux d'oxygène à 25 L.h⁻¹. Il semblerait donc qu'une extinction de l'état excité du fluorène ait lieu en présence d'oxygène.

Comparé à la photolyse ($t_{1/2}=2$ min), le réactif de Fenton semble moins efficace pour oxyder le fluorène seul, la dégradation observée étant plus lente (32,3% en 3 h) bien que les concentrations en réactifs soit élevées (Lee et al., 2001a). Cependant, il est important de noter que la concentration initiale en fluorène est 9 fois plus élevée pour la réaction de Fenton que pour la photolyse (Sabaté et al., 2001), et que la première réaction est réalisée dans l'éthanol pur alors que la deuxième est menée en présence de seulement 25% d'éthanol. La compétition avec le solvant organique et le substrat en excès peuvent donc expliquer ces résultats.

Phénanthrène

La photolyse du phénanthrène ($C_0=200$ mg.L⁻¹) dans un mélange de sept HAP a été étudiée dans l'hexane, le toluène, l'acétone, le dichlorométhane, l'acétonitrile et le méthanol (Low et al., 1987). Aucune dégradation du phénanthrène n'est observée après 5 h d'irradiation UV quel que soit le solvant utilisé. La photostabilité du phénanthrène est difficile à expliquer. Korfmacher et al. (1980b) ont montré que les HAP dont la structure est tassée ou angulaire sont réfractaires à la photolyse en solution. Entre autre, ils ont observé que moins de 10% du phénanthrène dans un mélange de 5 HAP et dans une solution de cyclohexanone était dégradé après plus de 9 h d'irradiation UV (Korfmacher et al., 1980a). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Sanders et al. (1980). Ces derniers ont en effet observé un temps de demi-vie de 14 h environ pour la photolyse sous lumière artificielle du phénanthrène à une concentration 200 fois plus faible, dans un mélange de 10 HAP dans l'acétonitrile pur. Par contre, en solution aqueuse avec 50% de méthanol ou 25% d'éthanol, la photolyse du phénanthrène seul est très rapide ($t_{1/2}\leq 2$ min) (Chen et al., 1996 ; Sabaté et al., 2001). La constante de vitesse d'oxydation du premier ordre en présence de 25% d'éthanol est 50 fois

plus élevée que celle en présence de 50% de méthanol. Ceci peut être dû à la compétition avec le méthanol qui est en proportion plus élevée. Cependant, la concentration initiale en phénanthrène peut aussi influencer la vitesse d'oxydation, or elle n'est pas précisée dans l'étude de Chen et al. (1996).

La photolyse du phénanthrène semble plus efficace dans un mélange eau/solvant organique que dans le solvant organique pur.

Anthracène

La photolyse de l'anthracène seul en présence de 50% de méthanol est extrêmement rapide avec un temps de demi-vie inférieur à 1 min (*Chen et al., 1996*). Dans une étude similaire, Wang et al. (1999) ont observé un temps de demi-vie de l'anthracène de 13 min environ, mais avec une constante de vitesse d'oxydation deux fois plus élevée ($0,0521 \text{ min}^{-1}$ contre $0,023 \text{ min}^{-1}$ dans l'étude de Chen et al., 1996). Cependant, ces résultats ne sont pas interprétables car il manque des données, comme le pourcentage de méthanol dans l'étude de Wang et al. (1999) et la concentration initiale en anthracène dans l'étude de Chen et al. (1996). Par ailleurs, Wang et al. (1999) ont observé que l'efficacité de la photolyse n'était pas influencée par la concentration initiale en anthracène. En effet, les temps de demi-vie et les constantes de vitesse d'oxydation sont identiques pour une concentration d'anthracène de $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ et une concentration dix fois plus élevée.

Dans une solution organique pure, la photolyse de l'anthracène est beaucoup moins efficace. En effet, le temps de demi-vie dans l'acétonitrile est de 2 h environ, tandis que dans la cyclohexanone, il y a 65% de dégradation après 2,5 h d'irradiation (*Sanders et al., 1993 ; Korfmacher et al., 1980a*). Cependant, ces expériences ont été réalisées avec un mélange de HAP, et dans l'étude de Sanders et al. (1993), la concentration en anthracène est supérieure à celle utilisée dans l'étude de Wang et al. (1999).

L'application du réactif de Fenton à la dégradation de l'anthracène dans l'éthanol pur a été étudiée. L'efficacité de dégradation pour l'étude de Lee et al. (2001a) est comparable à celle de la photolyse dans un solvant organique pur, puisqu'après 3 h de réaction, la presque totalité de l'anthracène est dégradée. Dans l'expérience avec le réactif de Fenton, il n'y a pas d'effet du mélange puisque la réaction a lieu avec l'anthracène seul. Par contre, sa concentration initiale est 90 fois plus élevée que dans l'expérience de photolyse. Par ailleurs, la concentration initiale en anthracène semble avoir une influence sur sa dégradation par le réactif de Fenton contrairement à la photolyse. En effet, pour une concentration initiale en

anthracène 7 fois plus élevée, il faut 8 fois plus de temps pour dégrader la totalité de l'anthracène avec les mêmes concentrations en réactifs de Fenton (*Lee et al., 1998*).

La dégradation de l'anthracène par TiO₂/UV dans un mélange de 16 HAP et dans une solution d'eau en présence de triéthylamine est comparable à sa dégradation par photolyse dans la cyclohexanone.

La photolyse de l'anthracène dans un mélange eau/méthanol est plus efficace que dans l'acétonitrile ou dans la cyclohexanone. Le réactif de Fenton et le procédé TiO₂/UV sont considérablement moins efficaces.

Fluoranthène

La photolyse du fluoranthène dans des mélanges de HAP a été étudiée dans l'hexane, le toluène, l'acétone, le dichlorométhane, l'acétonitrile, le méthanol, et la cyclohexanone (*Low et al., 1987 ; Sanders et al., 1993 ; Korfmacher et al., 1980a*). La photolyse du fluoranthène est lente ($t_{1/2} > 2$ h) quel que soit le solvant utilisé. La photolyse la plus rapide est observée pour le méthanol et l'acétone avec des constantes de vitesse de $5,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ et $4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ respectivement, et des temps de demi-vie de 2 h et 3 h environ. En présence de solvants apolaires comme l'hexane et le toluène, l'efficacité de dégradation est diminuée de moitié puisque les temps de demi-vie sont de 5 h. Elle est encore diminuée de moitié en présence de dichlorométhane ($t_{1/2} \sim 10 \text{ min}$). Dans la cyclohexanone, moins de 10% du fluoranthène est dégradé après 9 h d'irradiation. Enfin, en présence d'acétonitrile, la photolyse du fluoranthène est inhibée. En effet, pour une concentration initiale en fluoranthène de 1 mg.L^{-1} , le temps de demi-vie est de 48 h environ, et pour une concentration initiale 200 fois plus élevée, le temps de demi-vie est de 12 jours. La photostabilité du fluoranthène peut être due à la particularité de sa structure. En effet, il appartient à la famille des HAP « non alternants » (*Harvey, 1996 ; Lonquet-Higgins, 1950*), qui sont chimiquement différents des autres HAP car leur structure contient un cycle à cinq carbones. Low et al. (1986) ont montré que ces composés sont très peu réactifs et ont une faible capacité à capturer des électrons de faible énergie.

Une faible dégradation du fluoranthène par TiO₂/UV dans un mélange de 16 HAP et dans une solution aqueuse en présence de triéthylamine a également été observée (*Ireland et al., 1995*) avec une constante de vitesse de $1,3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ et un temps de demi-vie de 9 h environ.

Il apparaît donc que la dégradation du fluoranthène par photolyse et par le procédé TiO₂/UV est très lente ($t_{1/2}$ compris entre 3 h et 12 jours).

Pyrène

Comme dans le cas de l'anthracène et du phénanthrène, la photolyse du pyrène est rapide en solution aqueuse d'éthanol et de méthanol avec des temps de demi-vie de 9 et 3 min respectivement, alors qu'elle est extrêmement lente dans l'acétonitrile ($t_{1/2}=7,2$ h) et la cyclohexanone (90% de dégradation après 7 h d'irradiation environ). Curieusement, la constante de vitesse initiale dans le mélange eau/éthanol est 22 fois plus élevée ($7,8 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) que celle dans le mélange eau/méthanol ($3,62 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). Le pourcentage d'éthanol étant 2 fois inférieur à celui de méthanol, en début de réaction, l'éthanol entre moins en compétition avec le pyrène puis la dégradation est vite ralentie. Cependant, pour pouvoir faire une comparaison correcte, il faudrait connaître la concentration initiale du pyrène dans le mélange eau/méthanol.

La dégradation du pyrène par TiO_2/UV est très lente ($t_{1/2}>18$ h) par rapport à sa photolyse. Cependant, sa concentration initiale est 20 à 200 fois plus élevée pour la catalyse hétérogène.

Benzo[a]anthracène

La photolyse du benzo[a]anthracène dans un mélange de sept HAP a été étudiée dans l'hexane, le toluène, l'acétone, le dichlorométhane, l'acétonitrile et le méthanol (*Low et al., 1987*). Les résultats montrent une rapide dégradation du benzo[a]anthracène ($t_{1/2}<8$ min) quel que soit le solvant. La photolyse est environ 5 fois plus rapide dans le mélange eau/méthanol 50/50 (v/v) (*Chen et al., 1996*), avec une constante de vitesse de $0,0251 \text{ min}^{-1}$ et un temps de demi-vie de 0,46 min, que dans le méthanol pur ($k=1,2 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ et $t_{1/2}=5,6$ min). Cependant, dans le méthanol pur, d'autres HAP sont présents et peuvent être en compétition avec le benzo[a]anthracène. De plus, la concentration initiale en benzo[a]anthracène dans le mélange eau/méthanol n'est pas précisée.

Le réactif de Fenton est moins efficace que la photolyse. En effet, même à des concentrations élevées en réactif de Fenton ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0=2,3 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Fe}^{2+}]_0=8 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$), seulement 77% du benzo[a]anthracène seul dans l'éthanol est dégradé après 3 h de réaction (*Lee et al., 2001a*). Pourtant, la concentration initiale en benzo[a]anthracène est environ deux fois plus faible que dans l'expérience de photolyse dans le méthanol pur.

La dégradation du benzo[a]anthracène par le procédé TiO_2/UV est également très lente avec un temps de demi-vie de 10 h et une constante de vitesse de $1,4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (*Ireland et al., 1995*).

L'irradiation UV semble donc être le procédé le plus efficace pour dégrader le benzo[a]anthracène.

Chrysène

La photolyse du chrysène seul dans un mélange eau/méthanol 50/50 (v/v) est très rapide avec un temps de demi-vie de 1,63 min et une constante de vitesse de $7,07 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (Chen *et al.*, 1996). Miller et Olejnik (2001) ont réalisé des expériences similaires avec une concentration initiale en pyrène de $0,6 \mu\text{g.L}^{-1}$ dans un mélange eau/méthanol 50/50 (v/v) à pH 6,8. Ils ont observé 74% de dégradation du pyrène en 2 min d'irradiation. Si la concentration initiale du pyrène est doublée, la dégradation est ralentie puisque, dans ce cas, 72% du pyrène sont dégradés en 3,5 min. Ceci est en contradiction avec les résultats obtenus par Wang *et al.* (1999). En effet, ces derniers ont observé une légère diminution de l'efficacité quand la concentration initiale est divisée par deux. Par ailleurs, Wang *et al.* (1999) ont observé une dégradation très lente du chrysène ($t_{1/2}=10,5 \text{ h}$) par rapport à Miller et Olejnik (2001) (plus de 70% de dégradation en moins de 5 min de réaction). La concentration plus élevée en chrysène dans l'étude de Wang *et al.* (1999) ne permet pas d'expliquer cette différence de réactivité, puisqu'en divisant la concentration par deux, les auteurs ont au contraire observé une diminution de la dégradation. Par contre, la teneur en solvant organique dans la solution n'est pas précisée dans l'étude de Wang *et al.* (1999). Si le pourcentage de méthanol est largement supérieur à celui dans l'étude de Miller et Olejnik (2001), il est possible que la très faible réactivité du chrysène soit due à la compétition avec le méthanol qui est un piège à radicaux. Le pH du milieu peut également influencer la vitesse de photolyse. Miller et Olejnik (2001) ont étudié la photolyse du chrysène à différentes valeurs de pH : 2,5 , 6,8 et 11,7. Aucun changement de pH n'a été observé tout au long de la réaction, probablement en raison de très faibles concentrations en produits acides formés. Le meilleur rendement de dégradation du chrysène est observé à pH 2,5 (98% en à peine 4 min). Quand le pH augmente, le rendement de dégradation diminue et il est divisé par deux à pH 11,7.

La dégradation du pyrène par TiO_2/UV dans un milieu eau/triéthylamine 2/1 (v/v) est extrêmement lente ($t_{1/2}=44 \text{ h}$ et $k=0,27 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) (Ireland *et al.*, 1995). Cependant, la concentration initiale en chrysène n'est pas précisée et, contrairement aux expériences de photolyse, la réaction a lieu en présence des 15 autres HAP classés prioritaires par l'EPA qui peuvent entrer en compétition avec le chrysène pour l'absorption des photons.

La photolyse du chrysène seul dans un mélange eau/méthanol 50/50 (v/v) est donc très rapide à des concentrations initiales relativement faibles de l'ordre de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$. Comparée à la photolyse, la dégradation du chrysène par photocatalyse est extrêmement lente.

Benzo[b]fluoranthène

La dégradation du benzo[b]fluoranthène dans un mélange eau/éthanol 40/60 (v/v) et en présence d'autres HAP par le réactif de Fenton est très lente, seulement 14,6% après 24 h de réaction, bien que le peroxyde d'hydrogène ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0=2,34 \text{ mol.L}^{-1}$) et l'ion ferreux ($[\text{Fe}^{2+}]_0=8 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) soient en excès par rapport au substrat ($C_0=6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) (*Lee et al., 2002*).

Le procédé TiO_2/UV semble plus efficace puisque, dans un mélange eau/triéthylamine 2/1 (v/v) et en présence d'autres HAP, le temps de demi-vie est de 7,9 h et la constante de vitesse de $2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (*Ireland et al., 1995*). Cependant, la concentration initiale en benzo[b]fluoranthène dans la réaction de Fenton est relativement élevée (150 mg.L^{-1}) et celle dans la réaction avec TiO_2/UV n'est pas précisée.

Benzo[k]fluoranthène

La photolyse du benzo[k]fluoranthène par irradiation UV dans un mélange de sept HAP a été étudiée dans l'hexane, le toluène, l'acétone, le dichlorométhane, l'acétonitrile et le méthanol (*Low et al., 1987*). La dégradation est plus efficace en présence d'un solvant polaire ($t_{1/2}=54 \text{ min}$ dans l'acétone et 90 min dans le méthanol) qu'en présence d'un solvant apolaire. Le temps de demi-vie dans le dichlorométhane est de 2 h et pour des solvants plus apolaires comme l'hexane et le toluène, il est de 5 et 5,7 h respectivement. La seule exception est l'acétonitrile pour lequel la dégradation est très lente avec un temps de demi-vie de 9,2 h et une constante de vitesse du premier ordre de $1,3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. La photolyse du benzo[k]fluoranthène par une lumière artificielle (*Sanders et al., 1993*) dans l'acétonitrile et en présence d'autres HAP est encore plus lente avec un temps de demi-vie de 18,7 h et une constante de vitesse de $0,037 \text{ h}^{-1}$, bien que sa concentration initiale soit 30 fois plus faible que dans l'étude précédente. Il semblerait donc que la lumière artificielle soit moins efficace pour dégrader le benzo[k]fluoranthène dans l'acétonitrile.

En accord avec les résultats obtenus dans des solvants polaires tels que l'acétone et le méthanol, la dégradation du benzo[k]fluoranthène par irradiation UV dans un mélange eau/éthanol 75/25 (v/v) est très rapide ($t_{1/2}=13 \text{ min}$ et $k=5,310^{-2} \text{ min}^{-1}$) (*Sabaté et al., 2001*).

L'efficacité de dégradation est d'ailleurs supérieure à celle dans l'acétone et le méthanol. Ceci peut être dû au fait que, dans l'expérience de Sabaté et al. (2001), l'irradiation UV est appliquée au benzo[k]fluoranthène seul et à une concentration trois fois plus faible. De plus, la compétition avec le solvant organique est moindre puisqu'il n'y a que 25% d'éthanol dans le milieu.

La dégradation du benzo[k]fluoranthène par le réactif de Fenton en présence de 60% d'éthanol est lente puisqu'il faut plus de 24 h pour éliminer la totalité du benzo[k]fluoranthène ($k=0,025 \text{ j}^{-1}$) malgré des concentrations élevées en peroxyde d'hydrogène et en ions ferreux (Lee et al., 2002). Cependant, la concentration initiale en benzo[k]fluoranthène est beaucoup plus élevée ($C_0=150 \text{ mg.L}^{-1}$) que celles des expériences de photolyse ($C_0=1-30 \text{ mg.L}^{-1}$).

La dégradation du benzo[k]fluoranthène par photocatalyse dans un milieu eau/triéthylamine 2/1 (v/v) est lente ($t_{1/2}=6,8 \text{ h}$) (Ireland et al., 1995), et paraît similaire à celle par photolyse dans un solvant apolaire.

Le benzo[k]fluoranthène est donc plus efficacement dégradé par photolyse en présence d'un solvant polaire (acétone, méthanol ou éthanol).

Benzo[a]pyrène

La photolyse du benzo[a]pyrène dans un mélange de sept HAP a été étudiée dans l'hexane, le toluène, l'acétone, le dichlorométhane, l'acétonitrile et le méthanol (Low et al., 1987). Les résultats montrent une rapide dégradation du benzo[a]pyrène quel que soit le solvant organique utilisé. Toutefois, une nette tendance est observée avec une dégradation plus élevée en présence d'un solvant polaire ou moyennement polaire (temps de demi-vie compris entre 13 et 17 min pour l'acétone, l'acétonitrile, le méthanol et le dichlorométhane) qu'en présence d'un solvant apolaire ($t_{1/2}=56$ et 66 min pour le toluène et l'hexane respectivement). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Miller et Olejnik (2001) et Chen et al. (1996) qui ont observé un temps de demi-vie de l'ordre de la minute pour la photolyse du benzo[a]pyrène seul dans un mélange eau/méthanol 50/50 (v/v). Par contre, Korfmacher et al. (1980a) et Miller et al. (1988) ont observé des résultats contradictoires. En effet, seulement 47% du benzo[a]pyrène sont dégradés après 10 h d'irradiation dans la cyclohexanone (Korfmacher et al., 1980a) alors que c'est un solvant plus polaire que le dichlorométhane. Dans l'étude de Miller et al. (1988), seulement 53% du benzo[a]pyrène sont dégradés dans le méthanol après 90 min d'irradiation, alors que le temps de demi-vie du benzo[a]pyrène était

de 13 min dans l'étude de Low et al. (1987). Ceci est d'autant plus étonnant que la concentration initiale en benzo[a]pyrène est 3 fois plus faible dans l'étude de Miller et al. (1988) où il est seul dans le milieu, que dans celle de Low et al. (1987) où il est en compétition avec d'autres HAP. Cette différence de réactivité peut être due à une différence de longueur d'onde d'irradiation. En effet, le benzo[a]pyrène est irradié à une longueur d'onde de 300 nm dans l'étude de Miller et al. (1988), la longueur d'onde d'irradiation étant de 254 nm dans celle de Low et al. (1987). Cette baisse de réactivité à des longueurs d'onde plus élevées est confirmée par la diminution de la vitesse de dégradation du benzo[a]pyrène en présence de lumière artificielle. Le temps de demi-vie est de 2,3 h dans l'acétonitrile sous une lumière artificielle contre seulement 15 min sous irradiation UV. Dans le méthanol, et pour la même concentration en benzo[a]pyrène seul, 53% du benzo[a]pyrène sont dégradés après 90 min d'irradiation UV à 300 nm alors qu'il faut 8 h pour dégrader 90% du benzo[a]pyrène en présence de lumière artificielle (*Miller et al., 1988*).

Par ailleurs, Miller et Olejnik (2001) ont étudié la photolyse du benzo[a]pyrène dans des mélanges binaires de HAP avec le chrysène ou le fluorène. Aucune différence significative n'a été observée. D'autre part, la vitesse de photolyse du benzo[a]pyrène est indépendante du flux d'oxygène puisque plus de 90% du benzo[a]pyrène initial est dégradé à l'air libre ou sous un flux d'oxygène de 25 L.h⁻¹. Par contre, en l'absence d'oxygène (solution purgée avec de l'hélium), on observe une diminution du rendement de dégradation de plus de 20% (*Miller et Olejnik, 2001*).

La photolyse du benzo[a]pyrène est accélérée en présence de 0,1 mol.L⁻¹ de peroxyde d'hydrogène (*Miller et al., 1988*) puisque 82% du benzo[a]pyrène sont dégradés après 1 h d'irradiation contre seulement 53% après 90 min en l'absence de H₂O₂. Ceci est dû à la formation dans le milieu de radicaux hydroxyles générés par la décomposition du peroxyde d'hydrogène sous l'irradiation UV. Par contre, le peroxyde d'hydrogène ne permet pas une rapide dégradation du benzo[a]pyrène si la source d'irradiation est une lumière artificielle. L'utilisation du procédé UV/H₂O₂ semble donc plus prometteuse d'autant que le coût en peroxyde d'hydrogène est moindre comparé au coût de l'énergie nécessaire au fonctionnement des lampes pour obtenir les mêmes rendements de dégradation mais sur un temps beaucoup plus long.

Le réactif de Fenton est aussi efficace pour dégrader le benzo[a]pyrène seul dans l'éthanol que le procédé UV/H₂O₂ dans le méthanol, pour des concentrations en substrat et en peroxyde d'hydrogène similaires dans les deux études (*Lee et al., 2001a*). La présence d'autres HAP dans le milieu diminue considérablement l'efficacité de dégradation en raison de la

compétition entre les HAP pour l'oxydation par les radicaux hydroxyles (*Lee et al., 2002*). En effet, pour une concentration en benzo[a]pyrène à peu près égale mais avec 3 fois plus de H₂O₂, il faut 24 h pour oxyder la totalité du benzo[a]pyrène dans le mélange de 5 HAP contre seulement 3 h quand il est seul dans le milieu.

La dégradation par TiO₂/UV du benzo[a]pyrène dans un mélange de 16 HAP et dans un milieu eau/triéthylamine 2/1 (v/v) est comparable à la dégradation par le réactif de Fenton, le temps de demi-vie étant de 6,6 h (*Ireland et al., 1995*).

La photolyse dans un solvant polaire semble donc être le procédé le plus efficace pour dégrader le benzo[a]pyrène.

Dibenzo[a,h]anthracène

La photolyse du dibenzo[a,h]anthracène dans un mélange de sept HAP a été étudiée dans l'hexane, le toluène, l'acétone, le dichlorométhane, l'acétonitrile et le méthanol (*Low et al., 1987*). Exception faite de l'acétonitrile, la réactivité du dibenzo[a,h]anthracène augmente avec la polarité du solvant et les temps de demi-vie croissent dans l'ordre suivant : hexane (43,8 h) << toluène (7,6 h) < dichlorométhane (5,2 h) < acétone (2,3 h) < méthanol (54 min). La dégradation du dibenzo[a,h]anthracène seul dans un mélange eau/méthanol 50/50 (v/v) est extrêmement rapide ($t_{1/2} < 1$ min et $k = 0,014 \text{ min}^{-1}$) (*Chen et al., 1996*). La faible réactivité du dibenzo[a,h]anthracène dans l'acétonitrile a également été observée par Sanders et al. (1993). Par ailleurs, leur étude montre que la photolyse par la lumière artificielle est beaucoup moins efficace que l'irradiation UV. En effet, pour une concentration 225 fois plus faible en substrat, le temps de demi-vie est plus long (12,4 h contre 9,4 h) et la constante de vitesse plus faible ($9,3 \times 10^{-4}$ contre $1,2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$).

Le réactif de Fenton est moins efficace que la photolyse car il faut 24 h de réaction en présence d'un large excès en réactifs pour dégrader la totalité du dibenzo[a,h]anthracène dans un mélange eau/éthanol 40/60 (v/v), et à une concentration initiale 1,5 fois moins élevée que dans la photolyse avec du méthanol (*Lee et al., 2002*).

La photocatalyse dans un milieu eau/triéthylamine 2/1 (v/v) semble être aussi efficace que la photolyse dans l'acétone ou le dichlorométhane (*Ireland et al., 1995*).

Il semblerait donc que la photolyse en présence d'un solvant polaire soit le procédé le plus efficace pour dégrader le dibenzo[a,h]anthracène.

Benzo[g,h,i]pérylène

La photolyse par une lumière artificielle du benzo[g,h,i]pérylène dans l'acétonitrile et en présence de 8 autres HAP est extrêmement lente ($t_{1/2}=18,7$ h et $k=0,037$ h⁻¹) (Sanders *et al.*, 1993). Sa dégradation dans un mélange de 16 HAP par le procédé TiO₂/UV est également faible ($t_{1/2}=11$ h et $k=1,2 \times 10^{-3}$ min⁻¹) (Ireland *et al.*, 1995).

Indeno[1,2,3-c,d]pyrène

Nous n'avons trouvé qu'une seule publication sur l'étude cinétique de la dégradation de l'indéno[1,2,3-c,d]pyrène dans la littérature (Ireland *et al.*, 1995). La catalyse hétérogène photoassistée a été appliquée à un mélange de 16 HAP dans une solution aqueuse contenant de la triéthylamine. Le temps de demi-vie observé est relativement long (9,4 h) et la constante de vitesse d'oxydation du premier ordre est de $1,3 \times 10^{-3}$ min⁻¹.

Tableau IV.1 : Application de différents procédés d'oxydation (UV, UV/H₂O₂, Fe²⁺/H₂O₂, TiO₂/UV) à la dégradation des HAP dans des solvants organiques ou dans des mélanges eau/solvant organique.

Procédé d'oxydation	HAP	Solution	[HAP] ₀	pH	T (°C)	[H ₂ O ₂] ₀ (mol.L ⁻¹)	[Fe ²⁺] ₀ (mol.L ⁻¹)	TiO ₂	t _r	% deg	k	t _{1/2}	Références
Naphtalène													
UV	Naph	Eau/Méthanol (50/50)	-	-	20	-	-	-	-	-	5,11x10 ⁻⁴ min ⁻¹	22,6 min	Chen et al., 1996
TiO ₂ /UV (310-380 nm)	16 HAP	Eau/TEA (2/1)	-	-	-	-	-	1 g.L ⁻¹	-	-	0,23x10 ⁻³ min ⁻¹	51 h	Ireland et al., 1995
Acénaphthylène													
UV (>340 nm)	Acyl (+air ou +N ₂)	Méthanol	9,9 mg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	4,5 h	0	-	-	Sigman et al., 1996
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Acyl	Ethanol	89,82 mg.L ⁻¹	-	30	2,3	8,1x10 ⁻²	-	3 h	>99,9	-	-	Lee et al., 2001a
TiO ₂ /UV (310-380 nm)	16 HAP	Eau/TEA (2/1)	-	-	-	-	-	1 g.L ⁻¹	-	-	4,9x10 ⁻³ min ⁻¹	3,3 h	Ireland et al., 1995
TiO ₂ /UV (lampe Hg)	Acyl	Eau/NMP (10/90)	1 g.L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	-	0,187 h ⁻¹	3,7 h	Swallow et al., 1995
Acénaphthène													
UV-254 nm	Ace, Phe, Fla, BaA, BkF, BaP, DBahA	Hexane Toluène Acétone Dichlorométhane Acétonitrile Méhanol	300 mg.L ⁻¹	-	25	-	-	-	-	-	0,42x10 ⁻³ min ⁻¹ 1,8x10 ⁻³ min ⁻¹ 4,9x10 ⁻³ min ⁻¹ 86x10 ⁻³ min ⁻¹ 17x10 ⁻³ min ⁻¹ 1,5x10 ⁻³ min ⁻¹	28,3 h 6,5 h 142 min 8 min 42 min 7,75 h	Low et al., 1987
TiO ₂ /UV (310-380 nm)	16 HAP	Eau/TEA (2/1)	-	-	-	-	-	1 g.L ⁻¹	-	-	0,12x10 ⁻³ min ⁻¹	98 h	Ireland et al., 1995
Fluorène													
UV (Lampe Hg)	Fle	Eau/Ethanol (75/25)	10 mg.L ⁻¹	-	20-25	-	-	-	-	-	3,5x10 ⁻¹ min ⁻¹	2 min	Sabaté et al., 2001
UV-254 nm	Fle+He Fle+air Fle+O ₂ (25 dm ³ .h ⁻¹)	Eau/Méthanol (50/50)	0,9 µg.L ⁻¹	6,8	20	-	-	-	10 min	92 48 40	-	-	Miller et Olejnik, 2001
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Fle	Ethanol	89,82 mg.L ⁻¹	-	30	2,3	8,1x10 ⁻²	-	3 h	32,3	-	-	Lee et al., 2001a
TiO ₂ /UV (Lampe Hg)	Fle	Eau/Ethanol (75/25)	10 mg.L ⁻¹	-	20-25	-	-	0,1% (m/v)	-	-	7,7x10 ⁻³ min ⁻¹	90 min	Sabaté et al., 2001
TiO ₂ /UV (310-380 nm)	16 HAP	Eau/TEA (2/1)	-	-	-	-	-	1 g.L ⁻¹	-	-	0,031x10 ⁻³ min ⁻¹	380 h	Ireland et al., 1995

t_r : temps de réaction

k : constante de vitesse de dégradation

t_{1/2} : temps de demi-vie

Procédé d'oxydation	HAP	Solution	[HAP] ₀	pH	T (°C)	[H ₂ O ₂] ₀ (mol.L ⁻¹)	[Fe ²⁺] ₀ (mol.L ⁻¹)	TiO ₂	t _r	% deg	k	t _{1/2}	Références
Phénanthrène													
UV	Phen	Eau/Méthanol (50/50)	-	-	20	-	-	-	-	-	6,53x10 ⁻³ min ⁻¹	1,78 min	Chen et al., 1996
UV (Lampe Hg)	Phen	Eau/Ethanol (75/25)	10 mg.L ⁻¹	-	20-25	-	-	-	-	-	3,5x10 ⁻¹ min ⁻¹	2 min	Sabaté et al., 2001
Lumière artificielle	Phen, Ant, Fla, Pyr, BaA, Chrys, BkF, BaP, dB(ah)A, B(ghi)P	Acétonitrile	1 mg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	-	0,05 h ⁻¹	13,9 h	Sanders et al., 1993
UV	Phen, Ant, Fla, Pyr, BaP	Cyclohexanone	-	-	-	-	-	-	9,5 h	<10	-	-	Korfmacher et al., 1980a
UV-254 nm	Ace, Phe, Fla, BaA, BkF, BaP, DBahA	Hexane	200 mg.L ⁻¹	-	25	-	-	-	5 h	0	-	-	Low et al., 1987
		Toluène								0			
		Acétone								0			
		Dichlorométhane								0			
		Acétonitrile								0			
		Méhanol								0			
Anthracène													
UV	Ant	Eau/Méthanol (50/50)	-	-	20	-	-	-	-	-	0,023 min ⁻¹	0,5 min	Chen et al., 1996
UV	Ant	Eau/Méthanol	100 µg.L ⁻¹	-	15	-	-	-	-	-	0,0521 min ⁻¹	13,3 min	Wang et al., 1999
			10 µg.L ⁻¹								0,0514 min ⁻¹	13,5 min	
Lumière artificielle	Phen, Ant, Fla, Pyr, BaA, Chrys, BkF, BaP, dB(ah)A, B(ghi)P	Acétonitrile	1 mg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	-	0,365 h ⁻¹	1,9 h	Sanders et al., 1993
UV	Phen, Ant, Fla, Pyr, BaP	Cyclohexanone	-	-	-	-	-	-	2,5 h	65	-	-	Korfmacher et al., 1980a
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Ant	Ethanol	89,82 mg.L ⁻¹	-	30	2,3	8,1x10 ⁻²	-	3 h	>99,9	-	-	Lee et al., 2001a
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Ant	Ethanol	666,7 mg.L ⁻¹	-	25	2,35	8x10 ⁻²	-	24 h	99,9	-	-	Lee et al., 1998
TiO ₂ /UV (310-380 nm)	16 HAP	Eau/TEA (2/1)	-	-	-	-	-	1 g.L ⁻¹	-	-	4,2x10 ⁻³ min ⁻¹	2,7 h	Ireland et al., 1995
Fluoranthène													
Lumière artificielle	Phen, Ant, Fla, Pyr, BaA, Chrys, BkF, BaP, dB(ah)A, B(ghi)P	Acétonitrile	1 mg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	-	0,014 h ⁻¹	47,8 h	Sanders et al., 1993
UV	Phen, Ant, Fla, Pyr, BaP	Cyclohexanone	-	-	-	-	-	-	9,5 h	<10	-	-	Korfmacher et al., 1980a
UV-254 nm	Ace, Phen, Fla, BaA, BkF, BaP, dB(ah)A	Hexane	200 mg.L ⁻¹	-	25	-	-	-	5 h	0	-	-	Low et al., 1987
		Toluène							5 h	6	-	-	
		Acétone							-	-	4x10 ⁻³ min ⁻¹	2,9 h	
		Dichlorométhane							-	-	1x10 ⁻³ min ⁻¹	11,4 h	
		Acétonitrile							-	-	0,04x10 ⁻³ min ⁻¹	12 j	
		Méhanol							-	-	5,6x10 ⁻³ min ⁻¹	2 h	
TiO ₂ /UV (310-380 nm)	16 HAP	Eau/TEA (2/1)	-	-	-	-	-	1 g.L ⁻¹	-	-	1,3x10 ⁻³ min ⁻¹	9,2 h	Ireland et al., 1995

Procédé d'oxydation	HAP	Solution	[HAP] ₀	pH	T (°C)	[H ₂ O ₂] ₀ (mol.L ⁻¹)	[Fe ²⁺] ₀ (mol.L ⁻¹)	TiO ₂	t _r	% deg	k	t _{1/2}	Références
Pyrène													
UV	Pyr	Eau/Méthanol (50/50)	-	-	20	-	-	-	-	-	3,62x10 ⁻³ min ⁻¹	3,18 min	Chen et al., 1996
UV (Lampe Hg)	Pyr	Eau/Ethanol (75/25)	10 mg.L ⁻¹	-	20-25	-	-	-	-	-	7,8x10 ⁻² min ⁻¹	8,8 min	Sabaté et al., 2001
Lumière artificielle	Phen, Ant, Fla, Pyr, BaA, Chrys, BkF, BaP, dB(ah)A, B(ghi)P	Acétonitrile	1 mg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	-	0,096 h ⁻¹	7,2 h	Sanders et al., 1993
UV	Phen, Ant, Fla, Pyr, BaP	Cyclohexanone	-	-	-	-	-	-	7,5 h	90	-	-	Korfmacher et al., 1980a
TiO ₂ /UV (310-380 nm)	16 HAP	Eau/TEA (2/1)	-	-	-	-	-	1 g.L ⁻¹	-	-	0,72x10 ⁻³ min ⁻¹	18 h	Ireland et al., 1995
TiO ₂ /UV (lampe Hg)	Pyr	Eau/NMP (10/90)	0,2 g.L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	-	0,0285 h ⁻¹	24 h	Swallow et al., 1995
Benzo[a]anthracène													
UV	BaA	Eau/Méthanol (50/50)	-	-	20	-	-	-	-	-	0,0251 min ⁻¹	0,46 min	Chen et al., 1996
UV-254 nm	Ace, Phen, Fla, BaA, BkF, BaP, dB(ah)A	Hexane Toluène Acétone Dichlorométhane Acétonitrile Méhanol	200 mg.L ⁻¹	-	25	-	-	-	-	-	9,1x10 ⁻² min ⁻¹ 1,2x10 ⁻¹ min ⁻¹ 1,7x10 ⁻¹ min ⁻¹ 4,1x10 ⁻¹ min ⁻¹ 2,9x10 ⁻¹ min ⁻¹ 1,2x10 ⁻¹ min ⁻¹	7,6 min 6 min 4,2 min 1,7 min 2,4 min 5,6 min	Low et al., 1987
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	BaA	Ethanol	89,82 mg.L ⁻¹	-	30	2,3	8,1x10 ⁻²	-	3 h	76,6	-	-	Lee et al., 2001a
TiO ₂ /UV (310-380 nm)	16 HAP	Eau/TEA (2/1)	-	-	-	-	-	1 g.L ⁻¹	-	-	1,4x10 ⁻³ min ⁻¹	10 h	Ireland et al., 1995
Chrysène													
UV-254 nm	Chrys	Eau/Méthanol (50/50)	0,6 µg.L ⁻¹ 1,2 µg.L ⁻¹	6,8 2,5 6,8 11,7	20	-	-	-	2 min 3,5 min	74 98 72 46	-	-	Miller et Olejnik, 2001
	Chrys	+t-BuOH (0,02 mol.L ⁻¹)	1,2 µg.L ⁻¹	6,8	20	-	-	-	3,5 min	24	-	-	
UV	Chrys	Eau/Méthanol (50/50)	-	-	20	-	-	-	-	-	7,07x10 ⁻³ min ⁻¹	1,63 min	Chen et al., 1996
UV	Chrys	Eau/Méthanol	97 µg.L ⁻¹ 40 µg.L ⁻¹	-	18	-	-	-	-	-	1,3x10 ⁻³ min ⁻¹ 1,1x10 ⁻³ min ⁻¹	533 min 630 min	Wang et al., 1999
TiO ₂ /UV (310-380 nm)	16 HAP	Eau/TEA (2/1)	-	-	-	-	-	1 g.L ⁻¹	-	-	0,27x10 ⁻³ min ⁻¹	44 h	Ireland et al., 1995
Benzo[b]fluoranthène													
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	BbF, BkF, BaP, dB(ah)A, I(123cd)P	Eau/Ethanol (40/60)	150 mg.L ⁻¹	3,5	-	2,34	8,1x10 ⁻²	-	24 h	14,6	-	-	Lee et al., 2002
TiO ₂ /UV (310-380 nm)	16 HAP	Eau/TEA (2/1)	-	-	-	-	-	1 g.L ⁻¹	-	-	2x10 ⁻³ min ⁻¹	7,9 h	Ireland et al., 1995

Procédé d'oxydation	HAP	Solution	[HAP] ₀	pH	T (°C)	[H ₂ O ₂] ₀ (mol.L ⁻¹)	[Fe ²⁺] ₀ (mol.L ⁻¹)	TiO ₂	t _r	% deg	k	t _{1/2}	Références
Benzo[k]fluoranthène													
Lumière artificielle	Phen, Ant, Fla, Pyr, BaA, Chrys, BkF, BaP, dB(ah)A, B(ghi)P	Acétonitrile	1 mg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	-	0,037 h ⁻¹	18,7 h	Sanders et al., 1993
UV-254 nm	Ace, Phen, Fla, BaA, BkF, BaP, dB(ah)A	Hexane Toluène Acétone Dichlorométhane Acétonitrile Méhanol	30 mg.L ⁻¹	-	25	-	-	-	5 h	6	- 2x10 ⁻³ min ⁻¹ 19x10 ⁻³ min ⁻¹ 5,9x10 ⁻³ min ⁻¹ 1,3x10 ⁻³ min ⁻¹ 7,7x10 ⁻³ min ⁻¹	- 5,7 h 54 min 2 h 9,2 h 90 min	Low et al., 1987
UV (Lampe Hg)	BkF	Eau/Ethanol (75/25)	10 mg.L ⁻¹	-	20-25	-	-	-	-	-	5,3x10 ⁻² min ⁻¹	13 min	Sabaté et al., 2001
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	BbF, BkF, BaP, dB(ah)A, I(123cd)P	Eau/Ethanol (40/60)	150 mg.L ⁻¹	3,5	-	2,34	8,1x10 ⁻²	-	24 h	97,7	0,025 j ⁻¹	-	Lee et al., 2002
TiO ₂ /UV (310-380 nm)	16 HAP	Eau/TEA (2/1)	-	-	-	-	-	1 g.L ⁻¹	-	-	2,2x10 ⁻³ min ⁻¹	6,8 h	Ireland et al., 1995
Benzo[a]pyrène													
UV (254 nm)	BaP	Eau/Méthanol (50/50)	0,6 µg.L ⁻¹	6,8	20	-	-	-	1,5 min	100	-	-	Miller et Olejnik, 2001
	BaP		1,2 µg.L ⁻¹	6,8	20				2,3 min	96			
	BaP+Chrys								2,5 min	94			
	BaP+Fla								3 min	97			
	BaP+He								2 min	70			
	BaP+air									>90			
	BaP+O ₂ (25 L.h ⁻¹)									>90			
UV	BaP	Eau/Méthanol (50/50)	-	-	20	-	-	-	-	-	0,0322 min ⁻¹	0,35 min	Chen et al., 1996
Lumière artificielle	Phen, Ant, Fla, Pyr, BaA, Chrys, BkF, BaP, dB(ah)A, B(ghi)P	Acétonitrile	1 mg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	-	0,296 h ⁻¹	2,3 h	Sanders et al., 1993
UV	Phen, Ant, Fla, Pyr, BaP	Cyclohexanone	-	-	-	-	-	-	10 h	47	-	-	Korfmacher et al., 1980a
UV (254 nm)	Ace, Phen, Fla, BaA, BkF, BaP, dB(ah)A	Hexane Toluène Acétone Dichlorométhane Acétonitrile Méhanol	300 mg.L ⁻¹	-	25	-	-	-	-	-	11x10 ⁻³ min ⁻¹ 12x10 ⁻³ min ⁻¹ 41x10 ⁻³ min ⁻¹ 53x10 ⁻³ min ⁻¹ 46x10 ⁻³ min ⁻¹ 53x10 ⁻³ min ⁻¹	66 min 56 min 17 min 13 min 15 min 13 min	Low et al., 1987
UV (300 nm)	BaP	Méthanol	100 mg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	90 min	53	-	-	Miller et al., 1988
Lumière naturelle	BaP	Méthanol	100 mg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	8 h	>90	-	-	Miller et al., 1988
H ₂ O ₂ /UV (300 nm)	BaP	Méthanol	100 mg.L ⁻¹	-	-	0,1	-	-	1 h	82	-	-	Miller et al., 1988
H ₂ O ₂ /Lumière naturelle	BaP	Méthanol	100 mg.L ⁻¹	-	-	0,1	-	-	6 h	100	-	-	Miller et al., 1988
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	BaP	Ethanol	115,4 mg.L ⁻¹	-	30	0,75	7,7x10 ⁻²	-	3 h	>99,9	-	-	Lee et al., 2001a
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	BbF, BkF, BaP, dB(ah)A, I(123cd)P	Eau/Ethanol (40/60)	150 mg.L ⁻¹	3,5	-	2,34	8,1x10 ⁻²	-	24 h	99	0,297 j ⁻¹	-	Lee et al., 2002
TiO ₂ /UV (310-380 nm)	16 HAP	Eau/TEA (2/1)	-	-	-	-	-	1 g.L ⁻¹	-	-	2,4x10 ⁻³ min ⁻¹	6,6 h	Ireland et al., 1995

Procédé d'oxydation	HAP	Solution	[HAP] ₀	pH	T (°C)	[H ₂ O ₂] ₀ (mol.L ⁻¹)	[Fe ²⁺] ₀ (mol.L ⁻¹)	TiO ₂	t _r	% deg	k	t _{1/2}	Références
Dibenzo[ah]anthracène													
UV	dB(ah)A	Eau/Méthanol (50/50)	-	-	20	-	-	-	-	-	0,014 min ⁻¹	0,83 min	Chen et al., 1996
Lumière artificielle	Phen, Ant, Fla, Pyr, BaA, Chrys, BkF, BaP, dB(ah)A, B(ghi)P	Acétonitrile	1 mg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	-	0,056 h ⁻¹	12,4 h	Sanders et al., 1993
UV-254 nm	Ace, Phen, Fla, BaA, BkF, BaP, dB(ah)A	Hexane Toluène Acétone Dichlorométhane Acétonitrile Méhanol	225 mg.L ⁻¹	-	25	-	-	-	-	-	126x10 ⁻³ min ⁻¹ 1,5x10 ⁻³ min ⁻¹ 5x10 ⁻³ min ⁻¹ 2,2x10 ⁻³ min ⁻¹ 1,2x10 ⁻³ min ⁻¹ 13x10 ⁻³ min ⁻¹	43,8 h 7,6 h 2,3 h 5,2 h 9,4 h 54 min	Low et al., 1987
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	BbF, BkF, BaP, dB(ah)A, I(123cd)P	Eau/Ethanol (40/60)	150 mg.L ⁻¹	3,5	-	2,34	8,1x10 ⁻²	-	24 h	99	0,209 j ⁻¹	-	Lee et al., 2002
TiO ₂ /UV (310-380 nm)	16 HAP	Eau/TEA (2/1)	-	-	-	-	-	1 g.L ⁻¹	-	-	0,35x10 ⁻³ min ⁻¹	3,5 h	Ireland et al., 1995
Benzo[ghi]pérylène													
Lumière artificielle	Phen, Ant, Fla, Pyr, BaA, Chrys, BkF, BaP, dB(ah)A, B(ghi)P	Acétonitrile	1 mg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	-	0,037 h ⁻¹	18,7 h	Sanders et al., 1993
TiO ₂ /UV (310-380 nm)	16 HAP	Eau/TEA (2/1)	-	-	-	-	-	1 g.L ⁻¹	-	-	1,2x10 ⁻³ min ⁻¹	11 h	Ireland et al., 1995
Indeno[123-cd]pyrène													
TiO ₂ /UV (310-380 nm)	16 HAP	Eau/TEA (2/1)	-	-	-	-	-	1 g.L ⁻¹	-	-	1,3x10 ⁻³ min ⁻¹	9,4 h	Ireland et al., 1995

ANNEXE V :

Procédés d'oxydation avancée appliqués à des solutions aqueuses de HAP

Naphtalène

Différents procédés d'oxydation avancée ont été appliqués à la dégradation du naphtalène dans des eaux synthétiques dopées avec des concentrations en naphtalène inférieures à sa solubilité dans l'eau (qui est de 32 mg.L^{-1} à 25°C).

Lehto et al. (2000a) ont observé 57% de dégradation du naphtalène seul après 30 min de photolyse. Tuhkanen et Beltrán (1995) ont obtenu des résultats similaires avec 90% de dégradation après 1 h d'irradiation. La présence de 50% de méthanol ne modifie pas la réactivité du naphtalène puisque Chen et al. (1996) ont déterminé un temps de demi-vie égal à 22,6 min. Il en est de même pour la compétition avec d'autres HAP car 48% du naphtalène naturellement présent dans de la créosote sont dégradés après 10 min d'irradiation. Lehto et al. (2000a) ont également montré que le naphtalène seul ou dans la créosote était biodégradable ($t_{1/2}=33 \text{ h}$ et $k=20,8 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$). Le pré-traitement de la solution par photolyse n'améliore pas la biodégradabilité.

La dégradation du naphtalène seul par photolyse est nettement améliorée en présence de peroxyde d'hydrogène (Tuhkanen et Beltrán, 1995). En effet, la totalité du naphtalène est éliminée après 40 min en présence de H_2O_2 , contre 90% de dégradation après 1 h d'irradiation sans H_2O_2 . Le fait de multiplier la concentration en H_2O_2 par 10 augmente la vitesse de dégradation d'un facteur 4.

Le naphtalène réagit rapidement avec l'ozone (Legube et al., 1986b). La vitesse d'ozonation croît avec le pH. Pour une température de 1°C dans le réacteur, la dégradation la plus rapide est obtenue à pH 6,8 ($k=7,0 \times 10^2 \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{s}^{-1}$). A pH 5,6, quand la température passe de 1°C à 20°C , la constante de vitesse de réaction est multipliée par trois ($k=15 \times 10^2 \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{s}^{-1}$ à 20°C contre $5,2 \times 10^2 \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{s}^{-1}$ à 1°C).

Le naphtalène est plus difficilement dégradé par le réactif de Fenton. En effet, seulement 70% du naphtalène sont dégradés après 3 h de réaction, et aucune minéralisation du naphtalène n'est observée (Kelley et al., 1991). Cependant, la concentration initiale en naphtalène n'est pas précisée dans l'étude.

La dégradation du naphthalène par photocatalyse (Hykrdová et al., 2002) est 6 fois plus lente comparée à la photolyse seule (92% de dégradation par TiO₂/UV après 6 h contre 90% de dégradation après 1 h d'irradiation UV). Les résultats ne sont toutefois pas directement comparables puisque la concentration initiale en naphthalène lors de la photocatalyse est considérablement plus élevée que dans l'expérience de photolyse. Ceci est confirmé par le fait que l'augmentation de la concentration initiale en naphthalène diminue fortement sa dégradation par TiO₂/UV (Hykrdová et al., 2002).

Il semblerait donc que la photolyse avec ou sans peroxyde d'hydrogène soit plus efficace que le réactif de Fenton ou la photocatalyse hétérogène pour dégrader le naphthalène en solution aqueuse.

Acénaphène

La photolyse de l'acénaphène seul dans l'eau est rapide (47% de dégradation après 5 min d'irradiation) (Lehto et al., 2000a). La dégradation de l'acénaphène présent dans de la créosote est plus lente (50% de dégradation après 10 min d'irradiation), probablement en raison de la compétition avec les autres HAP.

L'acénaphène seul est biodégradable ($k=6,04 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$) et sa vitesse de biodégradation augmente au bout de 2 jours d'incubation ($k=7,93 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$). Dans la créosote, la vitesse de biodégradation de l'acénaphène est initialement plus faible ($k=5,75 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$), mais après deux jours d'incubation elle est plus élevée que pour l'acénaphène seul ($k=8,33 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$). Le pré-traitement de l'acénaphène seul par photolyse augmente légèrement sa vitesse initiale de biodégradation. Dans la créosote, le pré-traitement par photolyse augmente significativement la vitesse initiale de biodégradation, celle-ci étant multipliée par deux.

Fluorène

La photolyse du fluorène seul dans l'eau est rapide et plus efficace à pH 6,5. Le temps de demi-vie à ce pH est de 6,6 min, alors qu'il est de 10,2 min et de 13 min à pH 9,5 et 3 respectivement (Trapido et al., 1995). Lehto et al. (2000a) ont également observé une rapide dégradation du fluorène seul (48,4% de dégradation après 5 min d'irradiation). Dans la créosote, la dégradation est beaucoup plus lente, seulement 29,3% après 10 min d'irradiation, en raison de la compétition avec les autres constituants. Lehto et al. (2000a) ont également montré que le fluorène seul était dégradé par les microorganismes après seulement 2 jours d'incubation avec une constante de vitesse de $15,1 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$. Dans la créosote, la vitesse de

dégradation dans les deux premiers jours d'incubation est plus rapide ($k=19,5 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$) mais le fluorène n'est pas totalement dégradé au bout de ces deux jours. Le pré-traitement de la solution par photolyse avant le traitement biologique n'améliore pas la biodégradabilité du fluorène.

Le fluorène est rapidement dégradé par ozonation (Trapido *et al.*, 1995). La dégradation est plus rapide à pH 6,5 ($t_{1/2}=3,2 \text{ min}$), et elle est 1,2 et 1,4 fois plus lente à pH 3 et 9,5 respectivement. Par contre, si la constante de vitesse initiale à pH 3 est 1,7 fois plus faible que celle à pH 6,5, elle est la même pour pH 6,5 et 9,5 ($k \sim 4,3 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$). A ces pH, il semblerait donc que la vitesse initiale d'ozonation soit rapide, puis elle diminue par la suite pour la solution à pH 9,5.

La dégradation du fluorène par le réactif de Fenton paraît plus lente puisqu'il faut au moins 3 h de réaction pour dégrader plus de 80% (Kelley *et al.*, 1991). Cependant, la concentration initiale en substrat n'est pas précisée. Par contre, les auteurs ont pu mettre en évidence une minéralisation significative (10%) du fluorène.

La photolyse est donc aussi efficace que l'ozonation pour dégrader rapidement ($t_{1/2} < 15 \text{ min}$) le fluorène en solution aqueuse et à des concentrations inférieures à sa solubilité dans l'eau.

Phénanthrène

De nombreux procédés d'oxydation ont été étudiés pour dégrader le phénanthrène dans l'eau. Lehto *et al.* (2000a) ont montré que 92% du phénanthrène seul, et à des concentrations inférieures à sa solubilité dans l'eau, étaient dégradés après 30 min d'irradiation. Dans la créosote, la dégradation du phénanthrène est beaucoup plus lente, sûrement du fait de la compétition avec les autres HAP. Les auteurs ont également montré que le phénanthrène seul ou dans la créosote était biodégradable. Le pré-traitement des solutions par photolyse n'améliore pas la biodégradabilité du phénanthrène. Trapido *et al.* (1995 et 1997) ont observé des résultats similaires avec un temps de demi-vie de 40 min à pH 6,5. La dégradation est plus lente que celle observée dans l'étude de Lehto *et al.* (2000a) probablement en raison de la concentration initiale en phénanthrène plus élevée. Aucune différence significative n'est observée pour les constantes de vitesse de réaction entre pH 3 et 9,5 qui sont de l'ordre de $3 \text{ à } 3,4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Par contre, La photolyse à 254 nm semble plus efficace que celle à des longueurs d'onde supérieures à 290 nm. En effet, Wang *et al.* (1995) n'ont observé que 80% de dégradation après 7,4 h d'irradiation à une longueur d'onde supérieure à 290 nm.

L'ajout de peroxyde d'hydrogène à une concentration élevée améliore la dégradation. En effet, la dégradation du phénanthrène est 2 à 4 fois plus rapide en présence de peroxyde d'hydrogène à 5×10^{-3} et 10^{-2} mol.L⁻¹ respectivement (Wang *et al.*, 1995). De plus, les mêmes produits d'oxydation ont été identifiés pour les deux procédés. Par conséquent, le mécanisme d'oxydation du phénanthrène est identique pour les deux procédés et correspond à un mécanisme radicalaire. Par contre, à des concentrations faibles en H₂O₂ comprises entre 10^{-6} et 2×10^{-5} mol.L⁻¹, aucune amélioration de la dégradation n'est observée (Trapido *et al.*, 1995). Comparée à la photolyse, la dégradation du phénanthrène par ozonation est très rapide avec des temps de demi-vie inférieurs à 5 min (Trapido *et al.*, 1995). Les rendements de dégradation après ozonation sont identiques à pH neutre ($t_{1/2}=56$ s) et à pH acide ($t_{1/2}=58$ s). Cependant, la constante de vitesse de réaction est 1,7 fois plus élevée à pH 6,5 ($k=1,0 \times 10^4$ mol⁻¹.L.s⁻¹) qu'à pH 3 ($k=5,85 \times 10^3$ mol⁻¹.L.s⁻¹). La dégradation du phénanthrène est nettement plus faible en milieu basique avec un temps de demi-vie de 4,2 min et une constante de vitesse de $3,4 \times 10^3$ mol⁻¹.L.s⁻¹. L'application des procédés O₃/UV, O₃/H₂O₂ et O₃/H₂O₂/UV, et donc la présence de radicaux hydroxyles, ne permet pas d'améliorer la dégradation du phénanthrène. On peut donc en conclure que le mécanisme majoritaire en présence d'ozone est l'attaque directe du phénanthrène par la molécule d'ozone.

Le réactif de Fenton à de faibles concentrations ($4,2 \times 10^{-5}$ et 5×10^{-5} mol.L⁻¹ de H₂O₂ et d'ions ferreux respectivement) et à pH très acide (pH 2,5) dégrade rapidement le phénanthrène (84% de dégradation après 30 min de réaction) (Lindsey *et Tarr*, 2000a). L'ajout de 30 mg.L⁻¹ d'acide fulvique divise le rendement de dégradation par trois. Kelley *et al.* (1991) ont observé une dégradation plus lente (98% après 3 h de réaction) avec une concentration en réactif de Fenton considérablement plus élevée ($1,2$ et 10^{-2} mol.L⁻¹ de H₂O₂ et d'ions ferreux respectivement). Cependant, la concentration initiale en phénanthrène n'est pas précisée et la réaction a lieu à pH 4. Par ailleurs, les auteurs ont montré la possible minéralisation du phénanthrène par le réactif de Fenton (18% après 3 h de réaction).

Pour une concentration initiale en phénanthrène et en TiO₂ de 0,2 g.L⁻¹ et 1 g.L⁻¹ respectivement, plus de 90% du phénanthrène initial pré-adsorbé sur le catalyseur sont dégradés et quelques intermédiaires plus solubles dans l'eau sont formés et progressivement minéralisés (Wen *et al.*, 2002). Dans ces conditions, le pH, la surface du catalyseur et la quantité de phénanthrène adsorbée sur TiO₂ ont peu d'influence sur le rendement de dégradation.

Anthracène

L'anthracène seul est rapidement dégradé par irradiation UV à 254 nm avec des temps de demi-vie inférieurs à 5 min, même à des concentrations supérieures à sa solubilité dans l'eau (*Lehto et al., 2000a et 2000b ; Trapido et al., 1995 et 1997*). Par contre, la photolyse de l'anthracène seul par la lumière artificielle est extrêmement lente puisqu'il faut plus de 10 h pour éliminer la totalité de l'anthracène (*Mallakin et al., 2000*). Le pH, la concentration initiale et la présence ou non d'oxygène n'ont pas d'effet significatif sur la dégradation de l'anthracène seul (*Lehto et al., 2000b ; Trapido et al., 1995*). Par contre, la présence d'autres HAP diminue d'environ 3 fois l'efficacité de dégradation (29,1% en présence de créosote contre 83,6% pour l'anthracène seul après 10 min de réaction) (*Lehto et al., 2000a*). La constante de vitesse de biodégradation de l'anthracène seul est 1,8 fois plus élevée qu'en présence de créosote ($5,8 \times 10^{-3}$ contre $3,3 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$). Le pré-traitement par photolyse UV augmente 1,5 et 2,4 fois la vitesse de biodégradation de l'anthracène seul et en présence de créosote respectivement. L'augmentation est plus marquée avec la créosote probablement en raison de la présence de promoteurs.

L'ajout de peroxyde d'hydrogène n'augmente pas la vitesse de photolyse mais au contraire la diminue légèrement, la constante de vitesse du premier ordre étant de $2,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ($t_{1/2}=4,6 \text{ min}$) contre $2,8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ pour la photolyse seule ($t_{1/2}=4,2 \text{ min}$) (*Trapido et al., 1995*). Trapido et al. (1995) ont montré que l'anthracène seul ($C_0=60 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$) était très rapidement dégradé ($t_{1/2}<1 \text{ min}$) par ozonation en solution aqueuse. Ils n'ont observé aucune différence significative entre la dégradation de l'anthracène en milieu acide et en milieu neutre, les temps de demi-vie étant de 30 s et 26 s respectivement, et les constantes de vitesse de dégradation étant égales à $2,55 \times 10^4 \text{ mol}^{-1}.\text{L.s}^{-1}$ et $2,7 \times 10^4 \text{ mol}^{-1}.\text{L.s}^{-1}$. En milieu basique, la dégradation de l'anthracène est environ 1,4 fois plus lente avec une constante de vitesse de $2 \times 10^4 \text{ mol}^{-1}.\text{L.s}^{-1}$ ($t_{1/2}=49 \text{ s}$).

La combinaison de l'ozone avec l'irradiation UV et/ou le peroxyde d'hydrogène diminue la vitesse de dégradation.

60% de l'anthracène sont dégradés par le réactif de Fenton à pH 4 avec $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2O_2 et $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions ferreux, après 48 h de réaction (*Nadarajah et al., 2002*). Quand le pH du milieu augmente, les rendements de dégradation diminuent, et à pH 7 aucune disparition de l'anthracène n'est observée. Les auteurs ont montré qu'en faisant varier la concentration de H_2O_2 entre 0 et $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$ à pH 4, pour une concentration en ions ferreux de $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$, un palier était atteint à la concentration de $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$. Le fait de multiplier la concentration

de H_2O_2 par 4 ($0,6 \text{ mol.L}^{-1}$) ne permet d'améliorer le rendement de dégradation que de 5%. Ils ont également étudié l'effet de la concentration initiale en fer(II) en la faisant varier de 0 à $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ à pH 3 avec $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2O_2 . Une totale dégradation de l'antracène ($C_0=10 \text{ mg.L}^{-1}$) est observée à partir de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions ferreux.

Par conséquent, le procédé le plus efficace pour le traitement de solution aqueuse artificiellement contaminée avec de l'antracène seul semble être l'ozonation à pH neutre ou acide.

Fluoranthène

Le fluoranthène est rapidement dégradé par photolyse et par ozonation ($t_{1/2}<13\text{min}$). Dans les deux cas, l'oxydation est plus rapide à pH neutre (*Trapido et al., 1995 et 1997*). La combinaison de l'ozone avec l'irradiation UV et/ou le peroxyde d'hydrogène ne permet pas d'améliorer la dégradation (*Trapido et al., 1995*).

Pyrène

Quel que soit le pH (5,6 ou 7,6), la vitesse de photolyse du pyrène est plus élevée quand la solution est purgée avec de l'air synthétique qu'avec de l'azote, la constante de vitesse la plus faible étant observée pour la solution purgée avec de l'oxygène. Sigman et al. (1998) ont observé des résultats contradictoires puisque dans leurs expériences, le fait de purger la solution avec de l'argon ralentit la photolyse du pyrène d'un facteur 4.

L'ozone seul est plus efficace pour dégrader le pyrène que la combinaison de l'ozone avec l'irradiation UV et/ou le peroxyde d'hydrogène (*Trapido et al., 1995*). Le temps de demi-vie augmente dans l'ordre suivant : $\text{O}_3 \leq \text{O}_3/\text{UV} < \text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2 < \text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. La même évolution est observée en milieu acide, neutre et basique, mais les différences sont plus prononcées en milieu basique qu'en milieu neutre.

Une destruction totale du pyrène ($C_0=10 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$) par ozonation est observée en 1 min de réaction avec une concentration en ozone de $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (*Corless et al., 1990*).

La présence d'acide fulvique dissous modifie considérablement la dégradation du pyrène par le réactif de Fenton. Le pyrène va s'adsorber sur les sites hydrophobes de l'acide fulvique, tandis que les ions ferreux vont être localisés sur les sites polaires de l'acide fulvique. Par conséquent, les radicaux hydroxyles seront générés dans ces régions polaires (*Lindsey et Tarr, 2000b*).

Wen et al. (2003) ont réalisé les mêmes expériences avec le pyrène pré-adsorbé à la surface du catalyseur TiO₂ qu'avec le phénanthrène (Wen et al., 2002). Les résultats montrent que le pyrène peut être facilement oxydé et est finalement minéralisé en CO₂. Comme dans le cas du phénanthrène, le pH et le rapport pyrène adsorbé sur TiO₂ ont peu d'effet sur le rendement de dégradation. Par contre, la vitesse de dégradation diminue quand la surface en catalyseur augmente.

Benzo[a]anthracène

Le benzo[a]anthracène est rapidement dégradé par irradiation UV à 254 nm avec des temps de demi-vie inférieurs à 10 min. La photolyse est plus efficace à pH légèrement acide (pH=5,6) qu'à pH neutre (pH=7,8). D'autre part, la dégradation est plus rapide en l'absence d'oxygène (Lehto et al., 2000b).

L'irradiation UV à 313 nm et la photolyse à la lumière artificielle sont moins efficaces que l'irradiation à 254 nm ($k=2,28 \times 10^{-5}$ et $5,91 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ à 313 nm et sous lumière artificielle respectivement, contre $1,15$ à $3,57 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ à 254 nm) (Mill et al., 1981). Pour une même concentration en benzo[a]anthracène seul, la dégradation est 2,6 fois plus lente sous irradiation UV qu'en présence de lumière artificielle.

Benzo[a]pyrène

La photolyse par irradiation UV du benzo[a]pyrène est rapide avec des temps de demi-vie inférieurs à 3 min (Trapido et al., 1995 et 1997). Comme déjà observé précédemment, la lumière naturelle est moins efficace pour dégrader les HAP avec un temps de demi-vie supérieur à 1 h (Mill et al., 1981).

L'ozonation à pH 7 semble la plus efficace pour oxyder le benzo[a]pyrène, le temps de demi-vie étant d'une seconde seulement (Butkovic et al., 1983). Ceci est en accord avec les résultats obtenus par Trapido et al (1995 et 1997) qui ont observé une dégradation plus rapide à pH neutre. Ces derniers ont également étudiés différents AOP et ont montré que le temps de demi-vie du benzo[a]pyrène suivait l'ordre : O₃ = O₃/UV < O₃/H₂O₂ < O₃/H₂O₂/UV (Trapido et al., 1995).

La quantité de benzo[a]pyrène minéralisée par le réactif de Fenton augmente linéairement avec la quantité de peroxyde d'hydrogène ajoutée. Plus de 43% du benzo[a]pyrène sont minéralisés en présence de peroxyde d'hydrogène à 3 mol.L⁻¹. La majorité du CO₂ est produite entre 10 min et 1 h de réaction. Cependant, une production significative de CO₂ est

observée entre 1 h et 5 h de réaction (*Kelley et al., 1991*). La dégradation du benzo[a]pyrène est plus élevée en milieu acide (à pH 4, 98% de dégradation dont 18% de minéralisation). A pH 6, un peu plus de 40% du benzo[a]pyrène sont dégradés et aucune production de CO₂ n'est observée. A pH 8, un peu plus de 50% du benzo[a]pyrène sont dégradés dont 7% minéralisés. Les auteurs ont également étudié l'effet de la température. La minéralisation est favorisée à basses températures. Cependant, à 4°C, elle est inhibée. Par ailleurs, l'ajout de 10% (m/v) de lignine (une substance humique) inhibe significativement la minéralisation. Nadarajah et al. (2002) ont observé que la dégradation du benzo[a]pyrène à une concentration initiale largement supérieure à sa solubilité dans l'eau (i.e. 50 mg.L⁻¹) était facilitée après ajout d'un surfactant (88% de dégradation en présence d'Igepal CO-630 à 0,1% contre 38% sans surfactant). D'autre part, un pré-traitement par le réactif de Fenton (48 h) suivi d'une biodégradation pendant 7 jours permet d'éliminer efficacement le benzo[a]pyrène (82% de dégradation avec le pré-traitement par le réactif de Fenton contre 30% pour la biodégradation seule) (*Nadarajah et al., 2002*).

Dibenzo[a,h]anthracène

La constante de vitesse de photolyse du dibenzo[a,h]anthracène est de l'ordre de 2,74x10⁻⁴ à 4,76x10⁻⁴ s⁻¹, et son temps de demi-vie est d'environ 30 min. La photolyse à pH 5,6 est plus efficace qu'à pH 7,6. La dégradation est plus rapide en présence d'oxygène, ce qui tend à montrer que le principal mécanisme de la photolyse du dibenzo[a]anthracène passe par l'attaque d'une molécule d'oxygène (*Lehto et al., 2000b*).

Benzo[g,h,i]pérylène

Le benzo[g,h,i]pérylène est rapidement dégradé par photolyse UV ou par ozonation avec des temps de demi-vie de 2,1 et 1,5 min respectivement (*Trapido et al., 1995 et 1997*).

Tableau V.1 : Applications de différents procédés d'oxydation (UV, UV/H₂O₂, O₃, O₃/UV, O₃/H₂O₂, O₃/H₂O₂/UV, Fe²⁺/H₂O₂, TiO₂/UV) à la dégradation des HAP dans des eaux synthétiques dopées.

Procédé d'oxydation	HAP	[HAP] ₀	pH	T (°C)	O ₃ (en solution)	[H ₂ O ₂] ₀ (mol.L ⁻¹)	[Fe ²⁺] ₀ (mol.L ⁻¹)	TiO ₂ (g.L ⁻¹)	t _r	% deg	k	t _{1/2}	Références
Naphtalène													
UV	Naph	78-397 µg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	30 min	57	-	-	Lehto et al., 2000a
	Créosote	71-564 µg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	10 min	48	-	-	
Bio	Naph	28-1026 µg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	2 j	-	20,8x10 ⁻³ h ⁻¹	-	
	Créosote	112-474 µg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	2 j	-	20,8x10 ⁻³ h ⁻¹	-	
UV + Bio	Naph	64-410 µg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	2 j	-	19,2x10 ⁻³ h ⁻¹	-	
	Créosote	78-474 µg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	2 j	-	20,8x10 ⁻³ h ⁻¹	-	
UV (lampe Hg - 254 nm)	Naph	0,9 mg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	1 h	90	-	-	Tuhkanen et Beltran, 1995
H ₂ O ₂ /UV (lampe Hg - 254 nm)	Naph	0,9 mg.L ⁻¹	-	-	-	10 ⁻³	-	-	40 min	100	-	-	Tuhkanen et Beltran, 1995
			-	-	-	10 ⁻²	-	-	10 min	100	-	-	
O ₃	Naph	410 µg.L ⁻¹	4,3	1	0,55x10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹	-	-	-	-	-	4,9x10 ² mol ¹ .L.s ⁻¹	-	Legube et al., 1986b
		551 µg.L ⁻¹	5,6	1	0,52x10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹	-	-	-	-	-	5,2x10 ² mol ¹ .L.s ⁻¹	-	
		462 µg.L ⁻¹	6,8	1	0,90x10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹	-	-	-	-	-	7,0x10 ² mol ¹ .L.s ⁻¹	-	
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	14C-Naph	-	5,6	20	-	-	-	-	-	-	15x10 ² mol ¹ .L.s ⁻¹	-	Kelley et al., 1991
		-	4	24	-	1,5	10 ⁻²	-	3 h	>70 (0% CO ₂)	-	-	
TiO ₂ /UV (lampe Hg)	Naph	11 mg.L ⁻¹	2,5	-	-	-	-	3,8x10 ⁻²	6 h	92	-	-	Hykrdova et al., 2002
		24,4 mg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	3,8x10 ⁻²	8,5 h	88	-	-	
		21,8 mg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	8x10 ⁻²	2,6 h	96	-	-	
Acénaphthylène													
UV (>340 nm)	Acyl (+air)	9,9 mg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30 min	Sigman et al., 1996
Acénaphthène													
UV	Ace	78-397 µg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	5 min	47	-	-	Lehto et al., 2000a
	Créosote	71-564 µg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	10 min	50	-	-	
Bio	Ace	28-1026 µg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	2 j	-	6,04x10 ⁻³ h ⁻¹	-	
									7 j	-	7,93x10 ⁻³ h ⁻¹	-	
									2 j	-	5,75x10 ⁻³ h ⁻¹	-	
UV + Bio	Ace	64-410 µg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	7 j	-	8,33x10 ⁻³ h ⁻¹	-	
									2 j	-	6,63x10 ⁻³ h ⁻¹	-	
									7 j	-	7,02x10 ⁻³ h ⁻¹	-	
	Créosote	78-474 µg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	2 j	-	11,3x10 ⁻³ h ⁻¹	-	
									7 j	-	7,82x10 ⁻³ h ⁻¹	-	

t_r : temps de réaction

k : constante de vitesse de dégradation

t_{1/2} : temps de demi-vie

Procédé d'oxydation	HAP	[HAP] ₀	pH	T (°C)	O ₃ (en solution)	[H ₂ O ₂] ₀ (mol.L ⁻¹)	[Fe ²⁺] ₀ (mol.L ⁻¹)	TiO ₂ (g.L ⁻¹)	t _r	% deg	k	t _{1/2}	Références
Fluorène													
UV	Fle	78-397 µg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	5 min	48,4	-	-	Lehto et al., 2000a
	Créosote	71-564 µg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	10 min	29,3	-	-	
Bio	Fle	28-1026 µg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	2 j	-	15,1x10 ⁻³ h ⁻¹	-	
	Créosote	112-474 µg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	7 j	-	0	-	
	Créosote	112-474 µg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	2 j	-	19,5x10 ⁻³ h ⁻¹	-	
	Créosote	112-474 µg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	7 j	-	8,33x10 ⁻³ h ⁻¹	-	
UV + Bio	Fle	64-410 µg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	2 j	-	19x10 ⁻³ h ⁻¹	-	
	Créosote	78-474 µg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	7 j	-	7,96x10 ⁻³ h ⁻¹	-	
	Créosote	78-474 µg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	2 j	-	19,7x10 ⁻³ h ⁻¹	-	
	Créosote	78-474 µg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	7 j	-	8,33x10 ⁻³ h ⁻¹	-	
UV (lampe Hg - 254 nm)	Fle	0,31-0,63 mg.L ⁻¹	3	20	-	-	-	-	-	-	-	13,0 min	Trapido et al., 1995
			6,5								4,2x10 ³ s ⁻¹	6,6 min	
			9,5								-	10,2 min	
O ₃	Fle	0,31-0,63 mg.L ⁻¹	3	20	0,4-3,1x10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹	-	-	-	-	-	2,5x10 ³ mol ¹ .L.s ⁻¹	3,8 min	Trapido et al., 1995
			6,5								4,2x10 ³ mol ¹ .L.s ⁻¹	3,2 min	
			9,5								4,3x10 ³ mol ¹ .L.s ⁻¹	4,6 min	
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	¹⁴ C-Fle	-	4	24	-	1,5	10 ⁻²	-	3 h	>80 (10% CO ₂)	-	-	Kelley et al., 1991
Phénanthrène													
UV	Phen	78-397 µg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	30 min	92	-	-	Lehto et al., 2000a
	Créosote	71-564 µg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	10 min	7	-	-	
Bio	Phen	28-1026 µg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	2 j	-	19,8x10 ⁻³ h ⁻¹	-	
	Créosote	112-474 µg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	7 j	-	4,37x10 ⁻³ h ⁻¹	-	
	Créosote	112-474 µg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	2 j	-	18,8x10 ⁻³ h ⁻¹	-	
	Créosote	112-474 µg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	7 j	-	7,16x10 ⁻³ h ⁻¹	-	
UV + Bio	Phen	64-410 µg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	2 j	-	18x10 ⁻³ h ⁻¹	-	
	Créosote	78-474 µg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	7 j	-	6,45x10 ⁻³ h ⁻¹	-	
	Créosote	78-474 µg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	2 j	-	19x10 ⁻³ h ⁻¹	-	
	Créosote	78-474 µg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	7 j	-	5,74x10 ⁻³ h ⁻¹	-	
UV (λ>290 nm)	Phen	0,5 mg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	7,4 h	80	0,236 h ⁻¹	-	Wang et al., 1995
UV (lampe Hg - 254 nm)	Phen	900 µg.L ⁻¹	3	20	-	-	-	-	-	-	3,0x10 ⁻⁴ s ⁻¹	-	Trapido et al., 1995 et 1997
			6,5								3,0x10 ⁻⁴ s ⁻¹	40 min	
			9,5								3,4x10 ⁻⁴ s ⁻¹	-	
H ₂ O ₂ /UV (254 nm)	Phen	900 µg.L ⁻¹	6,5	20	-	10 ⁻⁶ -2x10 ⁻⁵	-	-	-	-	2,5x10 ⁻⁴ s ⁻¹	46,2 min	Trapido et al., 1995 et 1997
H ₂ O ₂ /UV (λ>290 nm)	Phen	0,5 mg.L ⁻¹	-	-	-	5x10 ⁻³	-	-	4 h	84	-	-	Wang et al., 1995
			-	-	-	10 ²	-	-	2,5 h	90	-	-	
O ₃	Phen	280 µg.L ⁻¹	7	25	10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹	-	-	-	-	-	1,57x10 ⁴ mol ¹ .L.s ⁻¹	0,44 s	Butkovic et al., 1983
			1								1,33x10 ⁴ mol ¹ .L.s ⁻¹	-	
O ₃	Phen	900 µg.L ⁻¹	3	20	0,4-3,1x10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹	-	-	-	-	-	5,85x10 ³ mol ¹ .L.s ⁻¹	58 s	Trapido et al., 1995 et 1997
			6,5								1,0x10 ⁴ mol ¹ .L.s ⁻¹	56 s	
			9,5								3,4x10 ³ mol ¹ .L.s ⁻¹	4,2 min	
O ₃ /UV (254 nm)	Phen	900 µg.L ⁻¹	6,5	20	0,4-3,1x10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹	-	-	-	-	-	1,0x10 ⁴ mol ¹ .L.s ⁻¹	60 s	Trapido et al., 1995 et 1997
O ₃ /H ₂ O ₂	Phen	900 µg.L ⁻¹	6,5	20	0,4-3,1x10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹	10 ⁻⁶ -2x10 ⁻⁵	-	-	-	-	0,91x10 ⁴ mol ¹ .L.s ⁻¹	58 s	Trapido et al., 1995 et 1997
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV (254 nm)	Phen	900 µg.L ⁻¹	6,5	20	0,4-3,1x10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹	10 ⁻⁶ -2x10 ⁻⁵	-	-	-	-	0,44x10 ⁴ mol ¹ .L.s ⁻¹	2,3 min	Trapido et al., 1995 et 1997
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Phen	17,92 µg.L ⁻¹	2,5	20	-	4,2x10 ⁻⁵	5x10 ⁻⁵	-	30 min	84	-	-	Lindsey et Tarr, 2000a
	Phen+acide fulvique 30 mg.L ⁻¹										29	-	
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	¹⁴ C-Phen	-	4	24	-	1,5	10 ⁻²	-	3 h	98	-	-	Kelley et al., 1991
										(18% CO ₂)	-	-	
TiO ₂ /UV (>330 nm)	Phen	0,2 g.L ⁻¹	-	-	-	-	-	1	1 h	>90	-	-	Wen et al., 2002

Procédé d'oxydation	HAP	[HAP] ₀	pH	T (°C)	O ₃ (en solution)	[H ₂ O ₂] ₀ (mol.L ⁻¹)	[Fe ²⁺] ₀ (mol.L ⁻¹)	TiO ₂ (g.L ⁻¹)	t _r	% deg	k	t _{1/2}	Références
Anthracène													
UV	Ant	78-397 µg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	10 min	83,6	-	-	Lehto et al., 2000a
	Créosote	71-564 µg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	10 min	29,1	-	-	
Bio	Ant	28-1026 µg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	2 j	-	5,79x10 ⁻³ h ⁻¹	-	
									7 j		5,80x10 ⁻³ h ⁻¹		
	Créosote	112-474 µg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	2 j	-	3,28x10 ⁻³ h ⁻¹	-	
									7 j		8,08x10 ⁻³ h ⁻¹		
UV + Bio	Ant	64-410 µg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	2 j	-	8,86x10 ⁻³ h ⁻¹	-	
									7 j		6,22x10 ⁻³ h ⁻¹		
	Créosote	78-474 µg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	2 j	-	7,83x10 ⁻³ h ⁻¹	-	
									7 j		7,43x10 ⁻³ h ⁻¹		
Lumière artificielle	Ant	5 mg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	10 h	98	0,314 h ⁻¹	-	Mallakin et al., 2000
UV (254 nm)	Ant+N ₂	30 µg.L ⁻¹	5,6	-	-	-	-	-	-	-	2,63x10 ⁻³ s ⁻¹	4,39 min	Lehto et al., 2000b
	Ant+air synthétique										2,57x10 ⁻³ s ⁻¹	4,50 min	
	Ant+O ₂ (0,2 L.min ⁻¹)										3,26x10 ⁻³ s ⁻¹	3,54 min	
	Ant+N ₂	17 µg.L ⁻¹	7,6								3,39x10 ⁻³ s ⁻¹	3,41 min	
	Ant+air synthétique										2,83x10 ⁻³ s ⁻¹	4,09 min	
	Ant+O ₂ (0,2 L.min ⁻¹)										3,36x10 ⁻³ s ⁻¹	3,44 min	
UV (lampe Hg - 254 nm)	Ant	60 µg.L ⁻¹	3	20	-	-	-	-	-	-	3,3x10 ⁻³ s ⁻¹	3,3 min	Trapido et al., 1995 et 1997
			6,5								2,8x10 ⁻³ s ⁻¹	4,2 min	
			9,5								2,5x10 ⁻³ s ⁻¹	3,3 min	
H ₂ O ₂ /UV (254 nm)	Ant	60 µg.L ⁻¹	6,5	20	-	10 ⁻⁶ -2x10 ⁻⁵	-	-	-	-	2,5x10 ⁻³ s ⁻¹	4,6 min	Trapido et al., 1995 et 1997
O ₃	Ant	60 µg.L ⁻¹	3	20	0,4-3,1x10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹	-	-	-	-	-	2,55x10 ⁻⁴ mol ¹ .L.s ⁻¹	30 s	Trapido et al., 1995 et 1997
			6,5								2,7x10 ⁻⁴ mol ¹ .L.s ⁻¹	26 s	
			9,5								2x10 ⁻⁴ mol ¹ .L.s ⁻¹	49 s	
O ₃ /UV (254 nm)	Ant	60 µg.L ⁻¹	6,5	20	0,4-3,1x10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹	-	-	-	-	-	2,15x10 ⁻⁴ mol ¹ .L.s ⁻¹	56 s	Trapido et al., 1995 et 1997
O ₃ /H ₂ O ₂	Ant	60 µg.L ⁻¹	6,5	20	0,4-3,1x10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹	10 ⁻⁶ -2x10 ⁻⁵	-	-	-	-	2,6x10 ⁻⁴ mol ¹ .L.s ⁻¹	30 s	Trapido et al., 1995 et 1997
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV (254 nm)	Ant	60 µg.L ⁻¹	6,5	20	0,4-3,1x10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹	10 ⁻⁶ -2x10 ⁻⁵	-	-	-	-	1,7x10 ⁻⁴ mol ¹ .L.s ⁻¹	70 s	Trapido et al., 1995 et 1997
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Ant	659,1 mg.L ⁻¹	4	25	-	2,35	0,08	-	24 h	10,8	-	-	Lee et al., 1998
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Ant	10 mg.L ⁻¹	4	22-25	-	0,15	0,005	-	48 h	60	-	-	Nadarajah et al., 2002
			4			0,6	0,005			65			
			4			0,15	0,01			100			
			7			0,15	0,005			0			
	Ant	50 mg.L ⁻¹	4	22-25	-	0,15	0,01	-	48 h	35	-	-	
	+Biosoft EN 600 (0,1%)									87			
	+Sorbax PMO-20 (0,1%)									69			
	+Igepal CO-630 (0,1%)									66			
	+Witcomul 4016 (0,1%)									30			
	+Marlipal 0,13/120 (0,1%)									57			
Bio	Ant	100 mg.L ⁻¹	4	22-25	-	0,15	0,01	-	7 j	19	-	-	Nadarajah et al., 2002
	+Biosoft EN 600 (0,1%)									16			
	+Sorbax PMO-20 (0,1%)									16			
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Ant	100 mg.L ⁻¹	4	22-25	-	0,15	0,01	-	48 h	19	-	-	Nadarajah et al., 2002
	+Biosoft EN 600 (0,1%)									37			
	+Sorbax PMO-20 (0,1%)									37			
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ (48 h) + Bio (7 j)	Ant	100 mg.L ⁻¹	4	22-25	-	0,15	0,01	-	9 j	42	-	-	Nadarajah et al., 2002
	+Biosoft EN 600 (0,1%)									72			
	+Sorbax PMO-20 (0,1%)									72			

Procédé d'oxydation	HAP	[HAP] ₀	pH	T (°C)	O ₃ (en solution)	[H ₂ O ₂] ₀ (mol.L ⁻¹)	[Fe ²⁺] ₀ (mol.L ⁻¹)	TiO ₂ (g.L ⁻¹)	t _r	% deg	k	t _{1/2}	Références
Fluoranthène													
UV (lampe Hg - 254 nm)	Fla	215 µg.L ⁻¹	3	20	-	-	-	-	-	-	2,1x10 ⁻³ s ⁻¹	5,6 min	Trapido et al., 1995 et 1997
			6,5								2,5x10 ⁻³ s ⁻¹	4,6 min	
			9,5								0,92x10 ⁻³ s ⁻¹	12,5 min	
O ₃	Fla	215 µg.L ⁻¹	3	20	0,4-3,1x10 ⁶ mol.L ⁻¹	-	-	-	-	-	4,15x10 ³ mol ¹ .L.s ⁻¹	2,2 min	Trapido et al., 1995 et 1997
			6,5								9,5x10 ³ mol ¹ .L.s ⁻¹	1,3 min	
			9,5								2,75x10 ³ mol ¹ .L.s ⁻¹	5,9 min	
O ₃ /UV (254 nm)	Fla	215 µg.L ⁻¹	6,5	20	0,4-3,1x10 ⁶ mol.L ⁻¹	-	-	-	-	-	9,7x10 ³ mol ¹ .L.s ⁻¹	1,4 min	Trapido et al., 1995 et 1997
O ₃ /H ₂ O ₂	Fla	215 µg.L ⁻¹	6,5	20	0,4-3,1x10 ⁶ mol.L ⁻¹	10 ⁻⁶ -2x10 ⁻⁵	-	-	-	-	8,3x10 ³ mol ¹ .L.s ⁻¹	1,4 min	Trapido et al., 1995 et 1997
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV (254 nm)	Fla	215 µg.L ⁻¹	6,5	20	0,4-3,1x10 ⁶ mol.L ⁻¹	10 ⁻⁶ -2x10 ⁻⁵	-	-	-	-	6,5x10 ³ mol ¹ .L.s ⁻¹	2,7 min	Trapido et al., 1995 et 1997
Pyrène													
UV	Pyr	78-397 µg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	30 min	38	-	-	Lehto et al., 2000a
	Créosote	71-564 µg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	10 min	9	-	-	
Bio	Pyr	28-1026 µg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	2 j	-	0	-	
			-	-	-	-	7 j	-	1,24x10 ⁻³ h ⁻¹				
			-	-	-	-	2 j	-	0				
UV + Bio	Pyr	64-410 µg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	2 j	-	0	-	
			-	-	-	-	7 j	-	1,19x10 ⁻³ h ⁻¹				
			-	-	-	-	2 j	-	0				
UV (254 nm)	Pyr+N ₂ Pyr+air synthétique Pyr+O ₂ (0,2 L.min ⁻¹) Pyr+N ₂ Pyr+air synthétique Pyr+O ₂ (0,2 L.min ⁻¹)	32 µg.L ⁻¹	5,6	-	-	-	-	-	-	-	3,03x10 ⁻³ h ⁻¹	-	Lehto et al., 2000b
			-	-	-	-	-	-	9,81x10 ⁻⁴ s ⁻¹	11,8 min			
			-	-	-	-	-	-	10,7x10 ⁻⁴ s ⁻¹	10,8 min			
UV (lampe Hg - 254 nm)	Pyr	40 µg.L ⁻¹	3	20	-	-	-	-	-	-	1,2x10 ⁻² s ⁻¹	58 s	Trapido et al., 1995 et 1997
			6,5								1,0x10 ⁻² s ⁻¹	69 s	
			9,5								0,79x10 ⁻³ s ⁻¹	14,6 min	
UV (350 nm)	Pyr	0,08-0,11 mg.L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	30 min	84	-	-	Sigman et al., 1998
H ₂ O ₂ /UV (254 nm)	Pyr	40 µg.L ⁻¹	6,5	20	-	10 ⁻⁶ -2x10 ⁻⁵	-	-	-	-	8,1x10 ⁻³ s ⁻¹	1,4 min	Trapido et al., 1995 et 1997
O ₃	Pyr	51 µg.L ⁻¹	7	25	10 ⁴ mol.L ⁻¹	-	-	-	-	-	3,9x10 ⁴ mol ¹ .L.s ⁻¹	0,18 s	Butkovic et al., 1983
O ₃	Pyr	10 µg.L ⁻¹	1	4,5-6,0	10 ⁴ mol.L ⁻¹	-	-	-	<1 min	85	-	-	Corless et al., 1990
			3								20	0,4-3,1x10 ⁶ mol.L ⁻¹	
O ₃	Pyr	40 µg.L ⁻¹	6,5	20	0,4-3,1x10 ⁶ mol.L ⁻¹	-	-	-	-	-	3,6x10 ⁴ mol ¹ .L.s ⁻¹	24 s	Trapido et al., 1995 et 1997
			9,5								2,2x10 ⁴ mol ¹ .L.s ⁻¹	42 s	
			6,5								3,8x10 ⁴ mol ¹ .L.s ⁻¹	25 s	
O ₃ /UV (254 nm)	Pyr	40 µg.L ⁻¹	6,5	20	0,4-3,1x10 ⁶ mol.L ⁻¹	-	-	-	-	-	3,05x10 ⁴ mol ¹ .L.s ⁻¹	28 s	Trapido et al., 1995 et 1997
O ₃ /H ₂ O ₂	Pyr	40 µg.L ⁻¹	6,5	20	0,4-3,1x10 ⁶ mol.L ⁻¹	10 ⁻⁶ -2x10 ⁻⁵	-	-	-	-	2,7x10 ⁴ mol ¹ .L.s ⁻¹	44 s	Trapido et al., 1995 et 1997
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV (254 nm)	Pyr	40 µg.L ⁻¹	6,5	20	0,4-3,1x10 ⁶ mol.L ⁻¹	10 ⁻⁶ -2x10 ⁻⁵	-	-	-	-	10,8x10 ¹¹ mol ¹ .L.s ⁻¹	-	Lindsey et al., 2003
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Pyr+CD 0,3 mol.L ⁻¹ Pyr+CMCDD 0,3 mol.L ⁻¹ Eau+CMCDD 0,3 mol.L ⁻¹	404,6 µg.L ⁻¹	2,5	25	-	10 ⁻⁴ h ⁻¹	5x10 ⁻⁴	-	-	-	9,3x10 ¹¹ mol ¹ .L.s ⁻¹	-	
			-								9,3x10 ¹¹ mol ¹ .L.s ⁻¹	-	
			-								9,3x10 ¹¹ mol ¹ .L.s ⁻¹	-	
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Pyr+acide fulvique 30 mg.L ⁻¹ Pyr+acide humique 30 mg.L ⁻¹	-	2,5	20	-	0,15 mL.h ⁻¹	5x10 ⁻⁵	-	30 min	-	9x10 ¹⁶ mol ² .L ² .s ⁻¹	-	Lindsey et Tarr, 2000b
											9,7x10 ⁸ mol ¹ .L.s ⁻¹	-	
TiO ₂ /UV (>330 nm)	Pyr	0,08 g.L ⁻¹	-	-	-	-	-	1	1 h	90	-	-	Wen et al., 2003

Procédé d'oxydation	HAP	[HAP] ₀	pH	T (°C)	O ₃ (en solution)	[H ₂ O ₂] ₀ (mol.L ⁻¹)	[Fe ²⁺] ₀ (mol.L ⁻¹)	TiO ₂ (g.L ⁻¹)	t _r	% deg	k	t _{1/2}	Références	
Benzo[a]anthracène														
UV (254 nm)	BaA+N ₂	<14 µg.L ⁻¹	5,6	-	-	-	-	-	-	-	3,57x10 ⁻³ s ⁻¹	3,24 min	Lehto et al., 2000b	
	BaA+air synthétique										1,23x10 ⁻³ s ⁻¹	9,37 min		
	BaA+O ₂ (0,2 L.min ⁻¹)										2,5x10 ⁻³ s ⁻¹	4,62 min		
	BaA+N ₂	1,79x10 ⁻³ s ⁻¹	6,46 min											
	BaA+air synthétique	1,14x10 ⁻³ s ⁻¹	10,2 min											
	BaA+O ₂ (0,2 L.min ⁻¹)	1,15x10 ⁻³ s ⁻¹	10,0 min											
UV-313 nm	BaA	18 µg.L ⁻¹	-	23-28	-	-	-	-	-	-	2,28x10 ⁻⁵ s ⁻¹	-	Mill et al., 1981	
Lumière naturelle	BaA	18 µg.L ⁻¹	-	23-28	-	-	-	-	-	-	5,91x10 ⁻⁵ s ⁻¹	-	Mill et al., 1981	
Benzo[a]pyrène														
UV-313 nm	BaP	277 µg.L ⁻¹	-	23-28	-	-	-	-	-	-	1,05x10 ⁻⁵ s ⁻¹	-	Mill et al., 1981	
Lumière naturelle	BaP	277 µg.L ⁻¹	-	23-28	-	-	-	-	-	-	1,79x10 ⁻⁴ s ⁻¹	1,1 h	Mill et al., 1981	
UV (lampe Hg - 254 nm)	BaP	0,8 µg.L ⁻¹	3	20	-	-	-	-	-	-	5,1x10 ⁻³ s ⁻¹	2,3 min	Trapido et al., 1995 et 1997	
			6,5	-	-	-	-	-	-	-	6,3x10 ⁻³ s ⁻¹	1,8 min		
			9,5	-	-	-	-	-	-	-	4,0x10 ⁻³ s ⁻¹	2,9 min		
			7	25	10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹	-	-	-	-	-	0,62x10 ⁻⁴ mol ¹ .L.s ⁻¹	1 s		Butkovic et al., 1983
O ₃	BaP	0,8 µg.L ⁻¹	3	20	0,4-3,1x10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹	-	-	-	-	-	4,0x10 ⁻⁴ mol ¹ .L.s ⁻¹	25 s	Trapido et al., 1995 et 1997	
			6,5	-	-	-	-	-	-	-	5,3x10 ⁻⁴ mol ¹ .L.s ⁻¹	19 s		
O ₃ /UV (254 nm)	BaP	0,8 µg.L ⁻¹	6,5	20	0,4-3,1x10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹	-	-	-	-	-	5,4x10 ⁻⁴ mol ¹ .L.s ⁻¹	-	Trapido et al., 1995 et 1997	
O ₃ /H ₂ O ₂	BaP	0,8 µg.L ⁻¹	6,5	20	0,4-3,1x10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹	10 ⁻⁶ -2x10 ⁻⁵	-	-	-	-	4,7x10 ⁻⁴ mol ¹ .L.s ⁻¹	-	Trapido et al., 1995 et 1997	
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV (254 nm)	BaP	0,8 µg.L ⁻¹	6,5	20	0,4-3,1x10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹	10 ⁻⁶ -2x10 ⁻⁵	-	-	-	-	4,3x10 ⁻⁴ mol ¹ .L.s ⁻¹	-	Trapido et al., 1995 et 1997	
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	¹⁴ C-BaP	-	4	4	-	1,5	10 ²	-	3 h	50	-	-	Kelley et al., 1991	
			4	24	-	-	-	-	-	(0% CO ₂)	-	-		
			4	68	-	-	-	-	-	-	(18% CO ₂)	-		-
			4	68	-	-	-	-	-	-	(8% CO ₂)	-		-
			6	24	-	-	-	-	-	-	>40	-		-
			8	24	-	-	-	-	-	-	(0% CO ₂)	-		-
			4	24	-	-	-	-	-	-	>50	-		-
			4	24	-	-	-	3	-	-	(7% CO ₂)	-		-
			4	24	-	-	-	-	-	-	>90	-		-
			4	24	-	-	-	-	-	-	(43% CO ₂)	-		-
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Bap	50 mg.L ⁻¹	4	22-25	-	0,15	0,01	-	48 h	38	-	-	Nadarajah et al., 2002	
										+Biosoft EN 600 (0,1%)	73	-		-
										+Sorbax PMO-20 (0,1%)	88	-		-
										+Igepal CO-630 (0,1%)	74	-		-
										+Witcomul 4016 (0,1%)	24	-		-
										+Marlipal 0,13/120 (0,1%)	43	-		-
Bio	BaP	100 mg.L ⁻¹	4	22-25	-	0,15	0,01	-	7 j	30	-	-	Nadarajah et al., 2002	
										+Biosoft EN 600 (0,1%)	53	-		-
										+Sorbax PMO-20 (0,1%)	39	-		-
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	BaP	100 mg.L ⁻¹	4	22-25	-	0,15	0,01	-	48 h	16	-	-	Nadarajah et al., 2002	
										+Biosoft EN 600 (0,1%)	67	-		-
										+Sorbax PMO-20 (0,1%)	61	-		-
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ (48 h) + Bio (7 j)	BaP	100 mg.L ⁻¹	4	22-25	-	0,15	0,01	-	9 j	82	-	-	Nadarajah et al., 2002	
										+Biosoft EN 600 (0,1%)	86	-		-
										+Sorbax PMO-20 (0,1%)	86	-		-

Procédé d'oxydation	HAP	[HAP] ₀	pH	T (°C)	O ₃ (en solution)	[H ₂ O ₂] ₀ (mol.L ⁻¹)	[Fe ²⁺] ₀ (mol.L ⁻¹)	TiO ₂ (g.L ⁻¹)	t _r	% deg	k	t _{1/2}	Références
Dibenzo[ah]anthracène													
UV (254 nm)	dB(ah)A+N ₂	<0,5 µg.L ⁻¹	5,6	-	-	-	-	-	-	-	4,32x10 ⁻⁴ s ⁻¹	26,8 min	Lehto et al., 2000b
	dB(ah)A+air synthétique										4,12x10 ⁻⁴ s ⁻¹	28,0 min	
	dB(ah)A+O ₂ (0,2 L.min ⁻¹)										4,76x10 ⁻⁴ s ⁻¹	24,3 min	
	dB(ah)A+N ₂	<0,5 µg.L ⁻¹	7,6	-	-	-	-	-	-	-	2,74x10 ⁻⁴ s ⁻¹	42,2 min	
	dB(ah)A+air synthétique										3,79x10 ⁻⁴ s ⁻¹	30,5 min	
	dB(ah)A+O ₂ (0,2 L.min ⁻¹)										4,09x10 ⁻⁴ s ⁻¹	28,3 min	
Benzo[ghi]pérylène													
UV (lampe Hg - 254 nm)	B(ghi)P	0,17 µg.L ⁻¹	6,5	20	-	-	-	-	-	-	5,5x10 ⁻³ s ⁻¹	2,1 min	Trapido et al., 1995 et 1997
O ₃	B(ghi)P	0,17 µg.L ⁻¹	6,5	20	0,4-3,1x10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹	-	-	-	-	-	8,4x10 ³ mol ⁻¹ .L.s ⁻¹	1,5 min	Trapido et al., 1995 et 1997

ANNEXE VI :

Le réactif de Fenton appliqué à des sols contaminés par des HAP

Tableau VI.1 : Oxydation du naphthalène par le réactif de Fenton

Procédé d'oxydation	Matrice	Caractéristiques de la matrice	MO (%)	Solution	[HAP] ₀ (mg.kg ⁻¹)	pH	T (°C)	[H ₂ O ₂] ₀ (mol.L ⁻¹)	[Fe ²⁺] ₀ (mol.L ⁻¹)	t _r	% disparition	Références
Bio	Sol contaminé-pétrole brut et dopé avec Naph, Ace, Fle, Phen, Ant, Fla, Pyr, Chrys, BaP (30 g/10 mL)	-	-	Eau	40	7 (sol)	20	0	0	56 j	53	Martens et Frankenberger, 1995
Bio+Fe ²⁺ /H ₂ O ₂								1,4	0,05	56 j	62	
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sol contaminé par de la créosote (10 g/70 mL)	Sable : 22% ; Argile : 18% ; Limon : 38% Fer total : 17,3 mg.kg ⁻¹		Eau	25,3	7	25	2,8	2,5x10 ⁻³	24 h	68,4	Kawara et al., 1995
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sol dopé (Naph, Fle, Phen, Ant, Pyr, Chrys, BaP) (10 g/21 mL)	Sable : 36% ; Argile : 10% ; Limon : 54%	2,94	Eau	100	5,9 (sol)	25	0,28	0,063	24 h	64,8	Nam et al., 2001
								1,26	0,057		100	
								2,23	0		43,9	
								2,23	0,025		100	
								2,23	0,05		>90,7	
								1,26	0,028		100	
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sol contaminé avec du goudron (5 g/26,4 mL)	Sable : 78% ; Argile : 11% ; Limon : 11%	-	Eau	1205	6-6,5	25	2,23	0,05	24 h	100	Nam et al., 2001
Fe ³⁺ /H ₂ O ₂	Sol dopé (Naph, Fle, Phen, Ant, Pyr, Chrys, BaP) (10 g/21 mL)	Sable : 36% ; Argile : 10% ; Limon : 54%	2,94	Eau+CaCQ ₃ (1 g)	100	6-6,5	25	2,9	[Fe ³⁺] ₀ , 0,07 mol.L ⁻¹	24 h	83,9	Nam et al., 2001
				Eau+CaCQ ₃ (1 g) +Catechol (0,07 mol.L ⁻¹)							84,7	
				Eau+CaCQ ₃ (1 g) +Gallic acid (0,07 mol.L ⁻¹)							88,9	
Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ puis Bio	Sol contaminé avec du goudron (5 g)	Sable : 78% ; Argile : 11% ; Limon : 11%	-	Solution de sel inorganique + Catéchol (0,07 mol.L ⁻¹)	1205	7	25	2,9	[Fe ³⁺] ₀ , 0,07 mol.L ⁻¹	24 h + 4 sem	94,1	Nam et al., 2001
				Solution de sel inorganique + acide gallique (0,07 mol.L ⁻¹)							94,3	
Bio puis Fe ³⁺ /H ₂ O ₂	Sol contaminé avec du goudron (5 g)	Sable : 78% ; Argile : 11% ; Limon : 11%	-	Solution de sel inorganique +Catéchol (0,07 mol.L ⁻¹)	1205	7	25	2,9	[Fe ³⁺] ₀ , 0,07 mol.L ⁻¹	4 sem + 24 h	100	Nam et al., 2001
				Solution de sel inorganique + acide gallique (0,07 mol.L ⁻¹)							100	

Tableau VI.2 : Oxydation du fluorène par le réactif de Fenton

Procédé d'oxydation	Matrice	Caractéristiques de la matrice	MO (%)	Solution	[HAP] ₀ (mg.kg ⁻¹)	pH	T (°C)	[H ₂ O ₂] ₀ (mol.L ⁻¹)	[Fe ²⁺] ₀ (mol.L ⁻¹)	t _r	% disp	Références
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sol contaminé (10 g/50 mL)	HAP total = 7700 mg.kg ¹	-	Eau	572	3	25	0,3	0,01	5 j	48	Bogan et al., 2003
				Eau+ huile de maïs (5%)							66	
				Eau+huile de palme (5%)							45	
	Sol contaminé (10 g/50 mL)	HAP total = 3100 mg.kg ¹	-	Eau	183	3	25	0,3	0,01	14 j	4	
				Eau+ huile de maïs (1%)							0	
				Eau+ huile de maïs (5%)							31	
Eau+huile de palme (5%)				54								
Bio	Sol contaminé-pétrole brut et dopé avec Naph, Ace, Fle, Phen, Ant, Fla, Pyr, Chrys, BaP (30 g/10 mL)	-	-	Eau	40	7 (sol)	20	0	0	56 j	13	Martens et Frankenberger, 1995
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sol contaminé avec de la créosote (10 g/70 mL)	Sable : 22% ; Argile : 18% ; Limon : 38% Fer total : 17,3 mg.kg ¹		Eau	916,7	7	25	2,8	2,5x10 ⁻³	24 h	89,1	Kawara et al., 1995
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sol dopé (Naph, Fle, Phen, Ant, Pyr, Chrys, BaP) (10 g/21 mL)	Sable : 36% ; Argile : 10% ; Limon : 54%	2,94	Eau	100	5,9 (sol)	25	0,28	0,063	24 h	23,5	Nam et al., 2001
								1,26	0,056		55,5	
								2,23	0		11,3	
								2,23	0,025		80,2	
								2,23	0,05		89	
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sol contaminé par du goudron (5 g/26,4 mL)	Sable : 78% ; Argile : 11% ; Limon : 11%	-	Eau	252	6-6,5	25	2,23	0,05	24 h	89,7	Nam et al., 2001
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sol dopé (Naph, Fle, Phen, Ant, Pyr, Chrys, BaP) (10 g/21 mL)	Sable : 36% ; Argile : 10% ; Limon : 54%	2,94	Eau+CaCO ₃ (1 g)	100	6-6,5	25	2,9	[Fe ³⁺] ₀ , 0,07 mol.L ⁻¹	24 h	32,8	Nam et al., 2001
				Eau+CaCO ₃ (1 g) +Catéchol (0,07 mol.L ⁻¹)							36,2	
				Eau+CaCO ₃ (1 g) +acide gallique (0,07 mol.L ⁻¹)								
Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ puis Bio	Sol contaminé par du goudron (5 g)	Sable : 78% ; Argile : 11% ; Limon : 11%	-	Solution de sel inorganique + Catéchol (0,07 mol.L ⁻¹)	252	7	25	2,9	[Fe ³⁺] ₀ , 0,07 mol.L ⁻¹	24 h	68,6	Nam et al., 2001
				Solution de sel inorganique +acide gallique (0,07 mol.L ⁻¹)						+ 4 sem	65,5	
Bio puis Fe ³⁺ /H ₂ O ₂	Sol contaminé par du goudron (5 g)	Sable : 78% ; Argile : 11% ; Limon : 11%	-	Solution de sel inorganique + Catéchol (0,07 mol.L ⁻¹)	252	7	25	2,9	[Fe ³⁺] ₀ , 0,07 mol.L ⁻¹	4 sem	98,6	Nam et al., 2001
				Solution de sel inorganique +acide gallique (0,07 mol.L ⁻¹)						+ 24 h	97,5	

Tableau VI.3 : Oxydation du phénanthrène par le réactif de Fenton

Procédé d'oxydation	Matrice	Caractéristiques de la matrice	MO (%)	Solution	[HAP] ₀ (mg.kg ⁻¹)	pH	T (°C)	[H ₂ O ₂] ₀ (mol.L ⁻¹)	[Fe ²⁺] ₀ (mol.L ⁻¹)	t _r	% disp	Références			
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sol contaminé (10 g/50 mL)	HAP total = 7700 mg.kg ¹	-	Eau	790	3	25	0,3	0,01	5 j	15	Bogan et al., 2003			
				Eau+ huile de maïs (5%)							38				
				Eau+huile de palme (5%)							30				
	Sol contaminé (10 g/50 mL)	HAP total = 3100 mg.kg ¹	-	Eau	514	3	25	0,3	0,01	14 j	0				
				Eau+ huile de maïs (1%)								0			
				Eau+ huile de maïs (5%)								18			
				Eau+huile de palme (5%)						42					
Bio	Sol contaminé-pétrole brut et dopé avec Naph, Ace, Fle, Phen, Ant, Fla, Pyr, Chrys, BaP (30 g/10 mL)	-	-	Eau	40	7 (sol)	20	0	0	56 j	3	Martens et Frankenberger, 1995			
Bio+Fe ²⁺ /H ₂ O ₂								1,4	0,05	56 j	29				
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sol contaminé - pétrole brut (20 g/6 mL)	-	-	Eau	160	7 (sol)	30	1,4	0,05	7 j	43,8	Martens et Frankenberger, 1995			
	Sol contaminé - pétrole brut (20 g/5 mL)	-	-	SDS 5 mL (0,01 mol.L ¹) (agitation 3h)	160	7 (sol)	30	1,4	0,05	24 h	75,6				
				SDS 5 mL (0,01 mol.L ¹) (agitation 3h)				2,8	0,1	24 h	83,8				
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sol contaminé avec de la créosote (10 g/70 mL)	Sable : 22% ; Argile : 18% ; Limon : 38% Fer total : 17,3 mg.kg ¹	-	Eau	2500	7	25	2,8	2,5x10 ⁻³	24 h	88,2	Kawara et al., 1995			
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sol dopé avec du goudron (5 g/25 mL)	Sable : 25% ; Argile : 28% ; Limon : 47%	2,32	Eau	33	3	25	0,3	0,01	14 j	50	Bogan et Trbovic, 2003			
			3,58	Eau	33	3	25	0,3	0,01	14 j	55				
			5,78	Eau	33	3	25	0,3	0,01	14 j	80				
			9,1	Eau	33	3	25	0,3	0,01	14 j	35				
			11,2	Eau	33	3	25	0,3	0,01	14 j	65				
			24,28	Eau	33	3	25	0,3	0,01	14 j	-40				
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sol dopé (Naph, Fle, Phen, Ant, Pyr, Chrys, BaP) (10 g/21 mL)	Sable : 36% ; Argile : 10% ; Limon : 54%	2,94	Eau	100	5,9 (sol)	25	0,28	0,063	24 h	16,3	Nam et al., 2001			
											1,26		0,056	51,8	
													2,23	0	11,7
													2,23	0,025	100
													2,23	0,05	100
													1,26	0,028	100
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sol contaminé avec du goudron (5 g/26,4 mL)	Sable : 78% ; Argile : 11% ; Limon : 11%	-	Eau	921	6-6,5	25	2,23	0,05	24 h	83,2	Nam et al., 2001			
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sol dopé (Naph, Fle, Phen, Ant, Pyr, Chrys, BaP) (10 g/21 mL)	Sable : 36% ; Argile : 10% ; Limon : 54%	2,94	Eau+CaCQ (1 g)	100	6-6,5	25	2,9	[Fe ²⁺] ₀ , 0,07 mol.L ⁻¹	24 h	18	Nam et al., 2001			
				Eau+CaCQ (1 g) +Catéchol (0,07 mol.L ⁻¹)									31,7		
				Eau+CaCQ (1 g) +acide gallique (0,07 mol.L ⁻¹)									29,9		
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ puis Bio	Sol contaminé avec du goudron (5 g)	Sable : 78% ; Argile : 11% ; Limon : 11%	-	Solution de sel inorganique + Catéchol (0,07 mol.L ⁻¹)	921	7	25	2,9	[Fe ²⁺] ₀ , 0,07 mol.L ⁻¹	24 h + 4	66,9	Nam et al., 2001			
				Solution de sel inorganique +acide gallique (0,07 mol.L ⁻¹)									61,1		
Bio puis Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sol contaminé avec du goudron (5 g)	Sable : 78% ; Argile : 11% ; Limon : 11%	-	Solution de sel inorganique + Catéchol (0,07 mol.L ⁻¹)	921	7	25	2,9	[Fe ²⁺] ₀ , 0,07 mol.L ⁻¹	4 sem + 24 h	98,8	Nam et al., 2001			
				Solution de sel inorganique +acide gallique (0,07 mol.L ⁻¹)									98,6		

Tableau VI.4 : Oxydation de l'antracène par le réactif de Fenton

Procédé d'oxydation	Matrice	Caractéristiques de la matrice	MO (%)	Solution	[HAP] ₀ (mg.kg ⁻¹)	pH	T (°C)	[H ₂ O ₂] ₀ (mol.L ⁻¹)	[Fe ²⁺] ₀ (mol.L ⁻¹)	t _r	% disp	Références
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sol contaminé (10 g/50 mL)	HAP total = 7700 mg.kg ^l	-	Eau	868	3	25	0,3	0,01	5 j	9	Bogan et al., 2003
				Eau+ huile de maïs (5%)							54	
				Eau+huile de palme (5%)							41	
	Sol contaminé (10 g/50 mL)	HAP total = 3100 mg.kg ^l	-	Eau	254	3	25	0,3	0,01	14 j	6	
				Eau+ huile de maïs (1%)							0	
				Eau+ huile de maïs (5%)							31	
Eau+huile de palme (5%)				53								
Bio	Sol contaminé-pétrole brut et dopé avec Naph, Ace, Fle, Phen, Ant, Fla, Pyr, Chrys, BaP (30 g/10 mL)	-	-	Eau	40	7 (sol)	20	0	0	56 j	<1	Martens et Frankenberger, 1995
				Bio+Fe ²⁺ /H ₂ O ₂							24	
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sol dopé (1 g/1,5 mL)	-	1,6	Eau (1 mL) Ethanol (1 mL) SDS 1 mL (0,01 mol.L ⁻¹)	333	6,5	25	1,96	0,066	24 h	3,75 97 7,5	Lee et al., 1998
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sol contaminé avec de la créosote (10 g/70 mL)	Sable : 22% ; Argile : 18% ; Limon : 38% Fer total : 17,3 mg.kg ^l	-	Eau	1735,3	7	25	2,8	2,5x10 ⁻³	24 h	96,6	Kawara et al., 1995
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sol dopé avec du groudron (5 g/25 mL)	Sable : 25% ; Argile : 28% ; Limon : 47%	2,32	Eau	9	3	25	0,3	0,01	14 j	55	Bogan et Trbovic, 2003
			3,58	Eau	9	3	25	0,3	0,01	14 j	70	
			5,78	Eau	9	3	25	0,3	0,01	14 j	85	
			9,1	Eau	9	3	25	0,3	0,01	14 j	60	
			11,2	Eau	9	3	25	0,3	0,01	14 j	80	
			24,28	Eau	9	3	25	0,3	0,01	14 j	0	
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sol dopé (Naph, Fle, Phen, Ant, Pyr, Chrys, BaP) (10 g/21 mL)	Sable : 36% ; Argile : 10% ; Limon : 54%	2,94	Eau	100	5,9 (sol)	25	0,28	0,063	24 h	0	Nam et al., 2001
								1,26	0,056	24,1		
								2,23	0	7,3		
								2,23	0,025	23,7		
								2,23	0,05	38,1		
								1,26	0,028	20,7		
								2,9	[Fe ²⁺] ₀ : 0,07 mol.L ⁻¹	24 h	21,9	
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sol dopé (Naph, Fle, Phen, Ant, Pyr, Chrys, BaP) (10 g/21 mL)	Sable : 36% ; Argile : 10% ; Limon : 54%	2,94	Eau+CaCO ₃ (1 g)	100	6-6,5	25	2,9	[Fe ²⁺] ₀ : 0,07 mol.L ⁻¹	24 h	21,9	Nam et al., 2001
				Eau+CaCO ₃ (1 g) +Catéchol (0,07 mol.L ⁻¹)							29,2	
				Eau+CaCO ₃ (1 g) +acide gallique (0,07 mol.L ⁻¹)							33,2	

Tableau VI.5 : Oxydation du fluoranthène par le réactif de Fenton

Procédé d'oxydation	Matrice	Caractéristiques de la matrice	MO (%)	Solution	[HAP] ₀ (mg.kg ⁻¹)	pH	T (°C)	[H ₂ O ₂] ₀ (mol.L ⁻¹)	[Fe ²⁺] ₀ (mol.L ⁻¹)	t _r	% disp	Références	
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sol contaminé (10 g/50 mL)	HAP total = 7700 mg.kg ¹	-	Eau	1263	3	25	0,3	0,01	5 j	5	Bogan et al., 2003	
				Eau+ huile de maïs (5%)							44		
				Eau+huile de palme (5%)							41		
	Sol contaminé (10 g/50 mL)	HAP total = 3100 mg.kg ¹	-	Eau	592	3	25	0,3	0,01	14 j	0		
				Eau+ huile de maïs (1%)							0		
				Eau+ huile de maïs (5%)							24		
Eau+huile de palme (5%)				49									
Bio	Sol contaminé-pétrole brut et dopé avec Naph, Ace, Fle, Phen, Ant, Fla, Pyr, Chrys, BaP (30 g/10 mL)	-	-	Eau	40	7 (sol)	20	0	0	56 j	20	Martens et Frankenberger, 1995	
				Bio+Fe ²⁺ /H ₂ O ₂							1,4		0,05
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sol contaminé - pétrole brut (20 g/6 mL)	-	-	Eau	340	7 (sol)	30	1,4	0,05	7 j	38,2	Martens et Frankenberger, 1995	
	Sol contaminé - pétrole brut (20 g/6 mL)	-	-	SDS 5 mL (0,01 mol.L ⁻¹) (agitation 3h)							24 h		77,6
				SDS 5 mL (0,01 mol.L ⁻¹) (agitation 3h)							24 h		83,2
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sol contaminé avec de la créosote (10 g/70 mL)	Sable : 22% ; Argile : 18% ; Limon : 38% Fer total : 17,3 mg.kg ¹	-	Eau	2411,8	7	25	2,8	2,5x10 ⁻³	24 h	90,2	Kawara et al., 1995	
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sol dopé avec du groudron (5 g/25 mL)	Sable : 25% ; Argile : 28% ; Limon : 47%	2,32	Eau	25	3	25	0,3	0,01	14 j	55	Bogan et Trbovic, 2003	
			3,58	Eau	25	3	25	0,3	0,01	14 j	60		
			5,78	Eau	25	3	25	0,3	0,01	14 j	80		
			9,1	Eau	25	3	25	0,3	0,01	14 j	40		
			11,2	Eau	25	3	25	0,3	0,01	14 j	70		
			24,28	Eau	25	3	25	0,3	0,01	14 j	-30		

Tableau VI.6 : Oxydation du pyrène par le réactif de Fenton

Procédé d'oxydation	Matrice	Caractéristiques de la matrice	MO (%)	Solution	[HAP] ₀ (mg.kg ⁻¹)	pH	T (°C)	[H ₂ O ₂] ₀ (mol.L ⁻¹)	[Fe ²⁺] ₀ (mol.L ⁻¹)	t _r	% disp	Références	
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sol contaminé (10 g/50 mL)	HAP total = 7700 mg.kg ^l	-	Eau	2171	3	25	0,3	0,01	5 j	5	Bogan et al., 2003	
				Eau+ huile de maïs (5%)							42		
				Eau+huile de palme (5%)							47		
	Sol contaminé (10 g/50 mL)	HAP total = 3100 mg.kg ^l	-	Eau	430	3	25	0,3	0,01	14 j	0		
				Eau+ huile de maïs (1%)							0		
				Eau+ huile de maïs (5%)							23		
Eau+huile de palme (5%)				49									
Bio	Sol contaminé-pétrole brut et dopé avec Naph, Ace, Fle, Phen, Ant, Fla, Pyr, Chrys, BaP (30 g/10 mL)	-	-	Eau	40	7	20	0	0	56 j	5	Martens et Frankenberger, 1995	
				(sol)									
Bio+Fe ²⁺ /H ₂ O ₂								1,4	0,05	56 j	16		
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sol contaminé - pétrole brut (20 g/6 mL)	-	-	Eau	110	7	30	1,4	0,05	7 j	9,1	Martens et Frankenberger, 1995	
				(sol)									
	Sol contaminé - pétrole brut (20 g/6 mL)	-	-	SDS 5 mL (0,01 mol.L ⁻¹) (agitation 3h)	110	7		1,4	0,05	24 h	39		
				SDS 5 mL (0,01 mol.L ⁻¹) (agitation 3h)				2,8	0,1	24 h	54,5		
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sol contaminé par de la créosote (10 g/70 mL)	Sable : 22% ; Argile : 18% ; Limon : 38% Fer total : 17,3 mg.kg ^l	-	Eau	1600	7	25	2,8	2,5x10 ⁻³	24 h	93,8	Kawara et al., 1995	
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sol dopé avec du groudron (5 g/25 mL)	Sable : 25% ; Argile : 28% ; Limon : 47%	2,32	Eau	18	3	25	0,3	0,01	14 j	55	Bogan et Trbovic, 2003	
			3,58	Eau	18	3	25	0,3	0,01	14 j	60		
			5,78	Eau	18	3	25	0,3	0,01	14 j	80		
			9,1	Eau	18	3	25	0,3	0,01	14 j	43		
			11,2	Eau	18	3	25	0,3	0,01	14 j	70		
			24,28	Eau	18	3	25	0,3	0,01	14 j	-30		
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sol dopé (Naph, Fle, Phen, Ant, Pyr, Chrys, BaP) (10 g/21 mL)	Sable : 36% ; Argile : 10% ; Limon : 54%	2,94	Eau	100	5,9	25	0,28	0,063	24 h	4,6	Nam et al., 2001	
										1,26	0,056		49
										2,23	0		11,7
										2,23	0,025		83,7
										2,23	0,025		84,5
							1,26	0,028	73,7				

Tableau VI.8 : Oxydation du chrysène par le réactif de Fenton

Procédé d'oxydation	Matrice	Caractéristiques de la matrice	MO (%)	Solution	[HAP] ₀ (mg.kg ⁻¹)	pH	T (°C)	[H ₂ O ₂] ₀ (mol.L ⁻¹)	[Fe ²⁺] ₀ (mol.L ⁻¹)	t _r	% disp	Références								
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sol contaminé (10 g/50 mL)	HAP total = 7700 mg.kg ¹	-	Eau	632	3	25	0,3	0,01	5 j	0	Bogan et al., 2003								
				Eau+ huile de maïs (5%)							41									
				Eau+huile de palme (5%)							47									
	Sol contaminé (10 g/50 mL)	HAP total = 3100 mg.kg ¹	-	Eau	169	3	25	0,3	0,01	14 j	0									
				Eau+ huile de maïs (1%)						0										
				Eau+ huile de maïs (5%)						21										
				Eau+huile de palme (5%)						41										
Bio	Sol contaminé-pétrole brut et dopé avec Naph, Ace, Fle, Phen, Ant, Fla, Pyr, Chrys, BaP (30 g/10 mL)	-	-	Eau	40	7 (sol)	20	0	0	56 j	21	Martens et Frankenberger, 1995								
Bio+Fe ²⁺ /H ₂ O ₂								1,4	0,05	56 j	25									
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sol contaminé - pétrole brut (20 g/6 mL)	-	-	Eau	840	7 (sol)	30	1,4	0,05	7 j	1,2	Martens et Frankenberger, 1995								
				SDS 5 mL (0,01 mol.L ¹) (agitation 3h)									840	7 (sol)	1,4	0,05	24 h	1,2		
	Sol contaminé - pétrole brut (20 g/5 mL)	-	-	SDS 5 mL (0,01 mol.L ¹) (agitation 3h)				2,8	0,1	24 h	32									
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sol contaminé par de la créosote (10 g/70 mL)	Sable : 22% ; Argile : 18% ; Limon : 38% Fer total : 17,3 mg.kg ¹	-	Eau	552,9	7	25	2,8	2,5x10 ⁻³	24 h	93,6	Kawara et al., 1995								
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sol dopé avec du groudron (5 g/25 mL)	Sable : 25% ; Argile : 28% ; Limon : 47%	2,32	Eau	7,4	3	25	0,3	0,01	14 j	55	Bogan et Trbovic, 2003								
				Sable : 41% ; Argile : 26% ; Limon : 33%							3,58		Eau	7,4	3	25	0,3	0,01	14 j	65
				Sable : 64% ; Argile : 11% ; Limon : 25%							5,78		Eau	7,4	3	25	0,3	0,01	14 j	75
				Sable : 52% ; Argile : 22% ; Limon : 26%							9,1		Eau	7,4	3	25	0,3	0,01	14 j	30
				Sable : 71% ; Argile : 11% ; Limon : 18%							11,2		Eau	7,4	3	25	0,3	0,01	14 j	60
Sable : 73% ; Argile : 16% ; Limon : 11%	24,28	Eau	7,4	3	25	0,3	0,01	14 j	-30											

Tableau VI.8 (suite) : Oxydation du chrysène par le réactif de Fenton

Procédé d'oxydation	Matrice	Caractéristiques de la matrice	MO (%)	Solution	[HAP] ₀ (mg.kg ⁻¹)	pH	T (°C)	[H ₂ O ₂] ₀ (mol.L ⁻¹)	[Fe ²⁺] ₀ (mol.L ⁻¹)	t _r	% disp	Références
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sol dopé (Naph, Fle, Phen, Ant, Pyr, Chrys, BaP) (10 g/21 mL)	Sable : 36% ; Argile : 10% ; Limon : 54%	2,94	Eau	50	5,9 (sol)	25	0,28	0,063	24 h	0	Nam et al., 2001
								1,26	0,056	13		
								2,23	0	23		
								2,23	0,025	27,4		
								2,23	0,05	11,9		
1,26	0,028	1,8										
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sol contaminé par du goudron (5 g/26,4 mL)	Sable : 78% ; Argile : 11% ; Limon : 11%	-	Eau	454	6-6,5	25	2,23	0,05	24 h	49,2	Nam et al., 2001
Fe ³⁺ /H ₂ O ₂	Sol dopé (Naph, Fle, Phen, Ant, Pyr, Chrys, BaP) (10 g/21 mL)	Sable : 36% ; Argile : 10% ; Limon : 54%	2,94	Eau+CaCQ (1 g)	50	6-6,5	25	2,9	[Fe ³⁺] ₀ : 0,07 mol.L ⁻¹	24 h	0	Nam et al., 2001
				Eau+CaCQ (1 g) +Catéchol (0,07 mol.L ⁻¹)						0		
				Eau+CaCQ (1 g) +acide gallique (0,07 mol.L ⁻¹)						8,9		
Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ puis Bio	Sol contaminé par du goudron (5 g)	Sable : 78% ; Argile : 11% ; Limon : 11%	-	Solution de sel inorganique + Catéchol (0,07 mol.L ⁻¹)	454	7	25	2,9	[Fe ³⁺] ₀ : 0,07 mol.L ⁻¹	24 h	14,1	Nam et al., 2001
				Solution de sel inorganique +acide gallique (0,07 mol.L ⁻¹)						+ 4 sem	18,3	
Bio puis Fe ³⁺ /H ₂ O ₂	Sol contaminé par du goudron (5 g)	Sable : 78% ; Argile : 11% ; Limon : 11%	-	Solution de sel inorganique + Catéchol (0,07 mol.L ⁻¹)	454	7	25	2,9	[Fe ³⁺] ₀ : 0,07 mol.L ⁻¹	4 sem	65,8	Nam et al., 2001
				Solution de sel inorganique +acide gallique (0,07 mol.L ⁻¹)						+ 24 h	51,3	

Tableau VI.9 : Oxydation du benzo[b]fluoranthène par le réactif de Fenton

Procédé d'oxydation	Matrice	Caractéristiques de la matrice	MO (%)	Solution	[HAP] ₀ (mg.kg ⁻¹)	pH	T (°C)	[H ₂ O ₂] ₀ (mol.L ⁻¹)	[Fe ²⁺] ₀ (mol.L ⁻¹)	t _r	% disp	Références
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sol contaminé (10 g/50 mL)	HAP total = 7700 mg.kg ¹	-	Eau	296	3	25	0,3	0,01	5 j	0	Bogan et al., 2003
				Eau+ huile de maïs (5%)							40	
				Eau+huile de palme (5%)							60	
	Sol contaminé (10 g/50 mL)	HAP total = 3100 mg.kg ¹	-	Eau	77	3	25	0,3	0,01	14 j	0	
				Eau+ huile de maïs (1%)							0	
				Eau+ huile de maïs (5%)							27	
Eau+huile de palme (5%)				36								
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sol contaminé par de la créosote (10 g/70 mL)	Sable : 22% ; Argile : 18% ; Limon : 38% Fer total : 17,3 mg.kg ¹	-	Eau	282,4	7	25	2,8	2,5x10 ⁻³	24 h	95,8	Kawara et al., 1995
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sol dopé avec du groudron (5 g/25 mL)			Eau	4	3	25	0,3	0,01	14 j	60	Bogan et Trbovic, 2003
				Eau	4	3	25	0,3	0,01	14 j	70	
				Eau	4	3	25	0,3	0,01	14 j	75	
				Eau	4	3	25	0,3	0,01	14 j	15	
				Eau	4	3	25	0,3	0,01	14 j	60	
				Eau	4	3	25	0,3	0,01	14 j	-30	
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sol contaminé par une raffinerie de pétrole (BbF, BkF, BaP, dB(ah)A) (1 g/2,5-6 mL))	-	16,3	Eau (agitation 24 h)	105,3	6,7	30	4,89	0,083	24 h	10,2	Lee et al., 2002
				Ethanol 28,6% (agitation 24 h)							13,2	
				Ethanol 40% (agitation 24 h)							8,4	
				Ethanol 44,4% (agitation 24 h)							31	
				Ethanol 46,7% (agitation 24 h)							72,9	
				Ethanol 50% (agitation 24 h)							45,8	
				Ethanol 57,1% (agitation 24 h)							24,6	
				Ethanol 60% (agitation 24 h)							29,3	

Tableau VI.10 : Oxydation du benzo[k]fluoranthène par le réactif de Fenton

Procédé d'oxydation	Matrice	Caractéristiques de la matrice	MO (%)	Solution	[HAP] ₀ (mg.kg ⁻¹)	pH	T (°C)	[H ₂ O ₂] ₀ (mol.L ⁻¹)	[Fe ²⁺] ₀ (mol.L ⁻¹)	t _r	% disp	Références
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sol contaminé (10 g/50 mL)	HAP total = 7700 mg.kg ^l	-	Eau	336	3	25	0,3	0,01	5 j	0	Bogan et al., 2003
				Eau+ huile de maïs (5%)							41	
				Eau+huile de palme (5%)							47	
	Sol contaminé (10 g/50 mL)	HAP total = 3100 mg.kg ^l	-	Eau	49	3	25	0,3	0,01	14 j	0	
				Eau+ huile de maïs (1%)								0
				Eau+ huile de maïs (5%)								29
Eau+huile de palme (5%)											43	
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sol dopé avec du groudron (5 g/25 mL)	Sable : 25% ; Argile : 28% ; Limon : 47%	2,32	Eau	1,9	3	25	0,3	0,01	14 j	58	Bogan et Trbovic, 2003
			3,58	Eau	1,9	3	25	0,3	0,01	14 j	65	
			5,78	Eau	1,9	3	25	0,3	0,01	14 j	78	
			9,1	Eau	1,9	3	25	0,3	0,01	14 j	83	
			11,2	Eau	1,9	3	25	0,3	0,01	14 j	63	
			24,28	Eau	1,9	3	25	0,3	0,01	14 j	-20	
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sol contaminé par une raffinerie de pétrole (BbF, BkF, BaP, dB(ah)A)	-	16,3	Eau (agitation 24 h)	29	6,7	30	4,89	0,083	24 h	32,2	Lee et al., 2002
				Ethanol 28,6% (agitation 24 h)				5,59	0,071		28,5	
				Ethanol 40% (agitation 24 h)				3,92	0,1		35,9	
				Ethanol 44,4% (agitation 24 h)				4,35	0,056		69,1	
				Ethanol 46,7% (agitation 24 h)				3,39	0,094		97,7	
											(0,104 j ⁻¹)	
				Ethanol 50% (agitation 24 h)				3,26	0,083		86,9	
				Ethanol 57,1% (agitation 24 h)				2,8	0,071		63,1	
	Ethanol 60% (agitation 24 h)				1,96	0,1		75,5				

Tableau VI.11 : Oxydation de l'acénaphylène par le réactif de Fenton

Procédé d'oxydation	Matrice	Caractéristiques de la matrice	MO (%)	Solution	[HAP] ₀ (mg.kg ⁻¹)	pH	T (°C)	[H ₂ O ₂] ₀ (mol.L ⁻¹)	[Fe ²⁺] ₀ (mol.L ⁻¹)	t _r	% disp	Références
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sol contaminé par de la créosote (10 g/70 mL)	Sable : 22% ; Argile : 18% ; Limon : 38% Fer total : 17,3 mg.kg ^l	-	Eau	10,7	7	25	2,8	2,5x10 ⁻³	24 h	87,6	Kawara et al., 1995

Tableau VI.12 : Oxydation du benzo[a]pyrène par le réactif de Fenton

Procédé d'oxydation	Matrice	Caractéristiques de la matrice	MO (%)	Solution	[HAP] ₀ (mg.kg ⁻¹)	pH	T (°C)	[H ₂ O ₂] ₀ (mol.L ⁻¹)	[Fe ²⁺] ₀ (mol.L ⁻¹)	t _r	% disp	Références
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sable dopé (5 g/0,47 mL)	Fer total : 40 mg.kg ¹	-	Eau	25,23	3		15	6,6x10 ⁻³	24 h	70	Watts et al., 2002
	Sol dopé (5 g/42 mL)	Sable : 20% ; Argile : 19% ; Limon : 61% Fer total : 56 mg.kg ¹	0,11	Eau	25,23	8		15	0	24 h	85	
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sol contaminé (10 g/50 mL)	HAP total = 7700 mg.kg ¹	-	Eau	268	3	25	0,3	0,01	5 j	0	Bogan et al., 2003
				Eau+ huile de maïs (5%)							41	
				Eau+huile de palme (5%)							56	
	Sol contaminé (10 g/50 mL)	HAP total = 3100 mg.kg ¹	-	Eau	85	3	25	0,3	0,01	14 j	0	
				Eau+ huile de maïs (1%)							0	
Eau+ huile de maïs (5%)	18											
Eau+huile de palme (5%)	34											
Bio	Sol contaminé-pétrole brut et dopé avec Naph, Ace, Fle, Phen, Ant, Fla, Pyr, Chrys, BaP (30 g/10 mL)	-	-	Eau	40	7 (sol)	20	0	0	56 j	2	Martens et Frankenberger, 1995
Bio+Fe ²⁺ /H ₂ O ₂								1,4	0,05	56 j	17	
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sol contaminé par de la créosote (10 g/70 mL)	Sable : 22% ; Argile : 18% ; Limon : 38% Fer total : 17,3 mg.kg ¹	-	Eau	130,7	7	25	2,8	2,5x10 ⁻³	24 h	89,8	Kawara et al., 1995
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sol dopé avec du groudron (5 g/25 mL)	Sable : 25% ; Argile : 28% ; Limon : 47%	2,32	Eau	3	3	25	0,3	0,01	14 j	65	Bogan et Trbovic, 2003
		Sable : 41% ; Argile : 26% ; Limon : 33%	3,58	Eau	3	3	25	0,3	0,01	14 j	75	
		Sable : 64% ; Argile : 11% ; Limon : 25%	5,78	Eau	3	3	25	0,3	0,01	14 j	80	
		Sable : 52% ; Argile : 22% ; Limon : 26%	9,1	Eau	3	3	25	0,3	0,01	14 j	35	
		Sable : 71% ; Argile : 11% ; Limon : 18%	11,2	Eau	3	3	25	0,3	0,01	14 j	70	
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sol contaminé par une raffinerie de pétrole (BbF, BkF, BaP, dB(ah)A) (1 g/2,5-6 mL))	-	16,3	Eau (agitation 24 h)	62,1	6,7	30	4,89	0,083	24 h	18,2	Lee et al., 2002
				Ethanol 28,6% (agitation 24 h)				5,59	0,071		84,9	
				Ethanol 40% (agitation 24 h)				3,92	0,1		72,3	
				Ethanol 44,4% (agitation 24 h)				4,35	0,057		97,4	
				Ethanol 46,7% (agitation 24 h)				3,39	0,094		98,6	
											(0,288 j ⁻¹)	
				Ethanol 50% (agitation 24 h)				3,26	0,083		98,2	
				Ethanol 57,1% (agitation 24 h)				2,8	0,071		84,9	
				Ethanol 60% (agitation 24 h)				1,96	0,1		97,6	

Tableau VI.12 (suite) : Oxydation du benzo[a]pyrène par le réactif de Fenton

Procédé d'oxydation	Matrice	Caractéristiques de la matrice	MO (%)	Solution	[HAP] ₀ (mg.kg ⁻¹)	pH	T (°C)	[H ₂ O ₂] ₀ (mol.L ⁻¹)	[Fe ³⁺] ₀ (mol.L ⁻¹)	t _r	% disp	Références
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sol dopé (Naph, Fle, Phen, Ant, Pyr, Chrys, BaP) (10 g/21 mL)	Sable : 36% ; Argile : 10% ; Limon : 54%	2,94	Eau	50	5,9 (sol)	25	0,28	0,063	24 h	15,2	Nam et al., 2001
								1,26	0,056		64,7	
								2,23	0		26,8	
								2,23	0,025		89,5	
								2,23	0,05		96,7	
				1,26	0,028		39,1					
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sol contaminé par du goudron (5 g/26,4 mL)	Sable : 78% ; Argile : 11% ; Limon : 11%	-	Eau	366	6-6,5	25	2,23	0,05	24 h	35,1	Nam et al., 2001
Fe ³⁺ /H ₂ O ₂	Sol dopé (Naph, Fle, Phen, Ant, Pyr, Chrys, BaP) (10 g/21 mL)	Sable : 36% ; Argile : 10% ; Limon : 54%	2,94	Eau+CaCO ₃ (1 g)	50	6-6,5	25	2,9	[Fe ³⁺] ₀ , 0,07 mol.L ⁻¹	24 h	26,9	Nam et al., 2001
				Eau+CaCO ₃ (1 g) +Catéchol (0,07 mol.L ⁻¹)							45,2	
				Eau+CaCO ₃ (1 g) +acide gallique (0,07 mol.L ⁻¹)							50,4	
Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ puis Bio	Sol contaminé par du goudron (5 g)	Sable : 78% ; Argile : 11% ; Limon : 11%	-	Solution de sel inorganique + Catéchol (0,07 mol.L ⁻¹)	366	7	25	2,9	[Fe ³⁺] ₀ , 0,07 mol.L ⁻¹	24 h	25,9	Nam et al., 2001
				Solution de sel inorganique +acide gallique (0,07 mol.L ⁻¹)						+ 4 sem	24,5	
Bio puis Fe ³⁺ /H ₂ O ₂	Sol contaminé par du goudron (5 g)	Sable : 78% ; Argile : 11% ; Limon : 11%	-	Solution de sel inorganique + Catéchol (0,07 mol.L ⁻¹)	366	7	25	2,9	[Fe ³⁺] ₀ , 0,07 mol.L ⁻¹	4 sem	67,7	Nam et al., 2001
				Solution de sel inorganique +acide gallique (0,07 mol.L ⁻¹)						+ 24 h	55,9	
Fe ³⁺ /H ₂ O ₂	Sable dopé	-	-	Eau	-	-	-	3	0,01	3h	87	Kelley et al., 1991

Tableau VI.13 : Oxydation du dibenzo[a,h]anthracène par le réactif de Fenton

Procédé d'oxydation	Matrice	Caractéristiques de la matrice	MO (%)	Solution	[HAP] ₀ (mg.kg ⁻¹)	pH	T (°C)	[H ₂ O ₂] ₀ (mol.L ⁻¹)	[Fe ²⁺] ₀ (mol.L ⁻¹)	t _r	% disp	Références
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sol dopé avec du groudron (5 g/25 mL)	Sable : 25% ; Argile : 28% ; Limon : 47%	2,32	Eau	2,7	3	25	0,3	0,01	14 j	65	Bogan et Trbovic, 2003
		Sable : 41% ; Argile : 26% ; Limon : 33%	3,58	Eau	2,7	3	25	0,3	0,01	14 j	80	
		Sable : 64% ; Argile : 11% ; Limon : 25%	5,78	Eau	2,7	3	25	0,3	0,01	14 j	85	
		Sable : 52% ; Argile : 22% ; Limon : 26%	9,1	Eau	2,7	3	25	0,3	0,01	14 j	10	
		Sable : 71% ; Argile : 11% ; Limon : 18%	11,2	Eau	2,7	3	25	0,3	0,01	14 j	75	
		Sable : 73% ; Argile : 16% ; Limon : 11%	24,28	Eau	2,7	3	25	0,3	0,01	14 j	-50	
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sol contaminé par une raffinerie de pétrole (BbF, BkF, BaP,	-	16,3	Eau (agitation 24 h)	44,2	6,7	30	4,89	0,083	24 h	6,6	Lee et al., 2002
				Ethanol 28,6% (agitation 24 h)				5,59	0,071		24,2	
				Ethanol 40% (agitation 24 h)				3,92	0,1		9,3	
				Ethanol 44,4% (agitation 24 h)				4,35	0,056		87,6	
				Ethanol 46,7% (agitation 24 h)				3,39	0,094		99,5	
											(0,253 j ¹)	
				Ethanol 50% (agitation 24 h)				3,26	0,083		96,8	
				Ethanol 57,1% (agitation 24 h)				2,8	0,071		58,4	
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sol contaminé (10 g/50 mL)	HAP total = 7700 mg.kg ¹	-	Eau	316	3	25	0,3	0,01	5 j	0	Bogan et al., 2003
				Eau+ huile de maïs (5%)							38	
				Eau+huile de palme (5%)							44	
	Sol contaminé (10 g/50 mL)	HAP total = 3100 mg.kg ¹	-	Eau	21	3	25	0,3	0,01	14 j	0	
				Eau+ huile de maïs (1%)							0	
				Eau+ huile de maïs (5%)							0	
				Eau+huile de palme (5%)							14	

Tableau VI.14 : Oxydation de l'acénaphthène par le réactif de Fenton

Procédé d'oxydation	Matrice	Caractéristiques de la matrice	MO (%)	Solution	[HAP] ₀ (mg.kg ⁻¹)	pH	T (°C)	[H ₂ O ₂] ₀ (mol.L ⁻¹)	[Fe ²⁺] ₀ (mol.L ⁻¹)	t _r	% disp	Références
Bio	Sol contaminé-pétrole brut et dopé avec Naph, Ace, Fle, Phen, Ant, Fla, Pyr, Chrys, BaP (30 g/10 mL)	-	-	Eau	40	7	20 (sol)	0	0	56 j	17	Martens et Frankenberger, 1995
Bio+Fe ²⁺ /H ₂ O ₂				Eau				1,4	0,05	56 j	20	
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sol contaminé par de la créosote (10 g/70 mL)	Sable : 22% ; Argile : 18% ; Limon : 38% Fer total : 17,3 mg.kg ¹	-	Eau	750	7	25	2,8	2,5x10 ⁻³	24 h	93,3	Kawara et al., 1995

ANNEXE VII :

Sous-produits d'oxydation des HAP selon les AOP

Tableau VII.1 : Sous-produits reportés dans la littérature lors de la photolyse simple des HAP.

HAP	Matrice	Produits identifiés	Références
Fluorène	Eau + éthanol 25%	9-Fluorénone et dérivés	Tuhkanen et Beltran, 1995
Phénanthrène	Eau + hexane 5%	Fluorène Fluorénone 9-Hydroxyphénanthrène 9,10-Phénanthrène-dione 2,2'-Biphényldialdéhyde 2,3-4,5-Dibenzoxepine	Dowty et al., 1974
Phénanthrène	Eau + acides fulviques	9,10-Phénanthrène-dione 9-Hydroxyphénanthrène 1,3,4-Trihydroxyphénanthrène 2,2'-Biphényldialdéhyde Acide 2,2'-biphényldicarbonique 2-Phénylbenzaldéhyde	Wang et al., 1995
Anthracène	Eau dopée	1-Anthracène 1,5-Dihydroxy-anthraquinone 1,4-Dihydroxy-anthraquinone 1,8-Dihydroxy-anthraquinone 1-Hydroxy-anthraquinone 2-Hydroxy-anthraquinone 9,10-Anthraquinone 1,2,4-Trihydroxy-anthraquinone 1,3-Dihydroxy-anthraquinone 1,2-Dihydroxy-anthraquinone 2,6-Dihydroxy-anthraquinone 2-Hydroxy-1,4-naphtaquinone Phénol 1,4-Benzenediol Benzaldéhyde 2-Hydroxy-benzaldéhyde 1-2-Benzenedialdéhyde Acide benzoïque Acide 2-formyl-benzoïque Acide salicylique 2,5-Dihydroxy-benzaldéhyde Acide phtalique Acide 2,5-dihydroxy-benzoïque	Mallakin et al., 1999 et 2000
Anthracène		9,10-Anthraquinone 1-Hydroxy-anthraquinone 1,4-Dihydroxy-anthraquinone 9-Anthrone 1-Isobenzofuranone	Lehto et al., 2003
Anthracène	Ethanol	9,10-Anthraquinone	Lee et al., 1998

Tableau VII.1 (suite) : Sous-produits reportés dans la littérature lors de la photolyse simple des HAP.

HAP	Matrice	Produits identifiés	Références
Pyrène	Eau	1,6-pyrène-dione 1,8-pyrène-dione 1,6-Dihydroxypyrene 1,8-Dihydroxypyrene 1-Hydroxypyrene	Sigman et al., 1998
Benzo[a]anthracène	Eau	7,12-Benzo[a]anthracène-dione	Mill et al., 1981
Benzo[a]anthracène		7,12-Benzo[a]anthracène-dione 1-Isobenzofuranone	Zeng et al., 2000
Benzo[a]pyrène	Eau	3,6-Benzo[a]pyrène-dione 1,6-Benzo[a]pyrène-dione 6,12-Benzo[a]pyrène-dione (traces)	Mill et al., 1981

Tableau VII.2 : Sous-produits reportés dans la littérature lors de l'oxydation des HAP par le réactif de Fenton.

HAP	Matrice	Produits identifiés	Références
Naphtalène	Eau	1-Naphtol 2-Naphtol 1,4-Naphtoquinone 7-Hydroxy-1,4-naphtoquinone 2-Formylcinnamaldéhyde	Hykrdova et al., 2002
Acenaphtylène	Ethanol	Anhydride 1-8-naphtalique	Lee et al., 2001a
Fluorène	Ethanol	9-Fluorénone	Lee et al., 2001a
Anthracène	Ethanol	9,10-Anthraquinone	Lee et al., 1998
Anthracène	Ethanol	9,10-Anthracène-dione ou 9,10-anthraquinone	Lee et al., 2001a
Benzo[a]anthracène	Ethanol	7,12-Benzo[a]anthracène-dione	Lee et al., 2001a
Benzo[a]anthracène	Suspension éthanolique d'un sol artificiel (andosol)	7,12-Benzo[a]anthracène-dione	Lee et Hosomi, 2001a
Benzo[a]pyrène	Solution éthanolique de lavage d'un sol	1,6-Benzo[a]pyrène-dione 3,6-Benzo[a]pyrène-dione 6,12-Benzo[a]pyrène-dione	Lee et Hosomi, 2001b
Benzo[a]pyrène	Ethanol	1,6-Benzo[a]pyrène-dione 3,6-Benzo[a]pyrène-dione 6,12-Benzo[a]pyrène-dione	Lee et al., 2001a

Tableau VII.3 : Sous-produits reportés dans la littérature lors de l'ozonation (O₃) des HAP.

HAP	Matrice	Produits identifiés	Références
Naphtalène	Eau	Acide oxalique Acide oxo-malonique Peroxyde cyclique Acide phtalique	Legube et al., 1986a
Acénaphthylène	Eau	1,2-Epoxyacénaphthylène Acide 1-naphtoïque Acide 1,8-naphtalique Acide 1,8-naphtaldéhydrique	Chen et al., 1979
Acénaphthène	Eau	Acide 1-indanone-7-carboxylique Acide indane-1,7-dicarboxylique Acide indane-1-formyl-7-carboxylique	Chen et al., 1979
Phénanthrène		2,2'-Biphényldialdéhyde Acide 2'-formyl-2-biphénylique Acide 2-biphényl-carboxylique Acide salicylique (traces) Acide trimellitique (traces) Acide phtalaldéhydrique	Stehr et al., 2001
Pyrène	Eau-acétonitrile 10/90 (v/v)	2-(2'-Formyl)phenyl-1-naphtaldéhyde Acide 2-(2'-formyl)phenyl-1-naphtoïque Acide 2-2-carboxyphényl-1-naphtoïque	Luster-Teasley et al., 2002
Pyrène	Eau-acétonitrile 10/90 (v/v)	4-Carboxy-5-phénanthrène-carboxyaldéhyde Acide 2,6,6'-biphényltrialdéhyde-2-carboxylique	Yao et al., 1998b
Pyrène	Eau	4,5-Phénanthrènedialdéhyde 2,2',6,6'-Biphényltétraaldéhyde Acide 1,2-benzenedicarboxylique Diisooctyle Benzylbutyl phtalate Xanthone Dibutyl phtalate Hexacosane Henicosane Nonyl phénol Propyl tridécane	Zeng et al., 2000a
Benzo[a]anthracène	Eau-acétonitrile 10/90 (v/v)	2-Carboxybenzaldéhyde Acide 2-phtalique 5,6-Dihydrochrysènediol 2-(2'-formyl)phenyl-3-naphtaldéhyde Benzo[a]anthraquinone Dihydroxy-naphtalène Acide 2-hydroxybenzoïque	Yao et al., 1998a
Benzo[a]pyrène	Eau	7-Propanal-8-méthylpyrène 7-Ethyl-8-éthanalpyrène 4-Méthyl-5-hydroxylchrysène Anhydride phtalique Acide 1,2-benzenedicarboxylique Acide benzoïque	Zeng et al., 2000b

Tableau VII.4 : Sous-produits reportés dans la littérature lors de la photocatalyse hétérogène (TiO₂/UV) des HAP.

HAP	Matrice	Produits identifiés	Références
Naphtalène	Eau	1-Naphtol 2-Naphtol 1,4-Naphtoquinone 7-Hydroxy-1,4-naphtoquinone 2-Formylcinnamaldéhyde	Hykrdova et al., 2002
Naphtalène	Eau	1-Hydroxynaphtalène 1,5-Dihydroxynaphtalène 1,7-Dihydroxynaphtalène 1,2-Dihydronaphtalène-1,2-diol 1,4-Naphtalène-dione Benzalmalonic dialdéhyde 1,3-Indandione 3-Phényl-2-propenaldéhyde 1,2-Benzenedicarboxaldéhyde Acide 1,2-benzenedicarboxylique 1(3H)-isobenzofuranone 2-Hydroxybenzaldéhyde 2,3-Dihydroxybenzaldéhyde 2-Méthylbenzofurane 1,4-Dihydroxybenzène	Pramauro et al., 1998
Acénaphthylène	Eau + N-méthylpyrrolidinone (NMP) 10/90 (v/v)	1,2-Acénaphène-dione Anhydride 1,8-naphtalène-dicarboxylique Acénaphène 1-Acénaphtérol 1,8-Naphtalène-carboxaldéhyde Acide 1,8-naphtalène-carboxylique	Swallow et al., 1995
Phénanthrène	Eau	Butyl-2-méthylpropyl phthalate Bis(2-éthylhexyl) phthalate Acide 4-hydroxyphthalique	Wen et al., 2002
Pyrène	Eau	1,6-Pyrènedione 1,8-Pyrènedione 4-Oxopyrène-5-one 4,5-Phénanthrènedialdéhyde Cyclopenta[def]phénanthrène	Wen et al., 2003
Pyrène	Eau + N-méthylpyrrolidinone (NMP) 10/90 (v/v)	Dihydroxypyrene Phénanthrène Adduits avec NMP	Swallow et al., 1995

ANNEXE VIII :

Mécanismes d'oxydation des HAP par les radicaux

VIII.1 Mécanismes d'oxydation du naphtalène

Les schémas ci-dessous présentent les mécanismes d'oxydation se produisant après l'attaque initiale d'un radical hydroxyle sur la molécule de naphtalène.

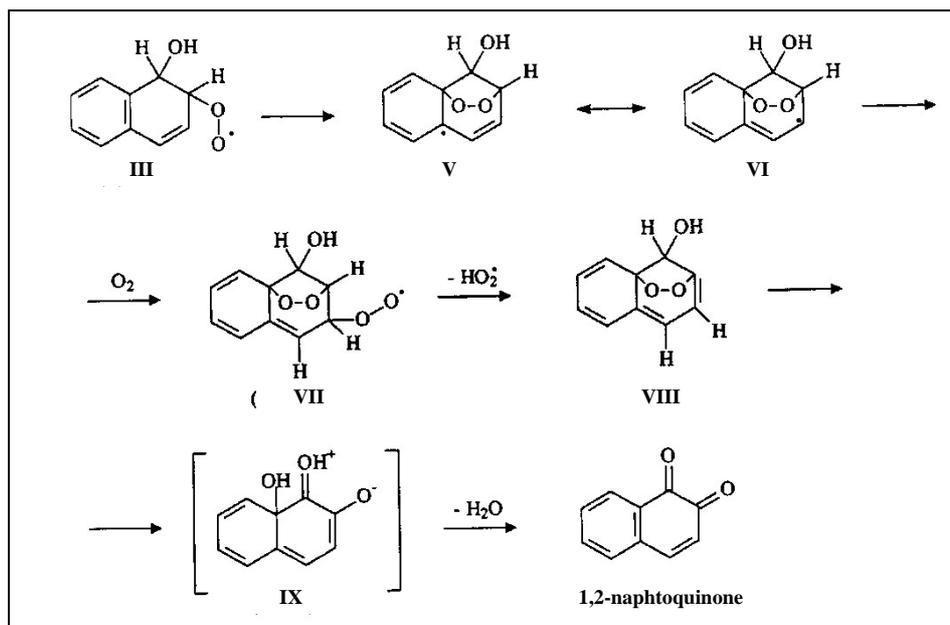


Figure VIII.1 : Schéma 2 du mécanisme d'oxydation photoinduite du naphtalène par le fer(III) en présence de perchlorate – Première voie de formation de la 1,2-naphtoquinone (Hykrdová et al., 2002).

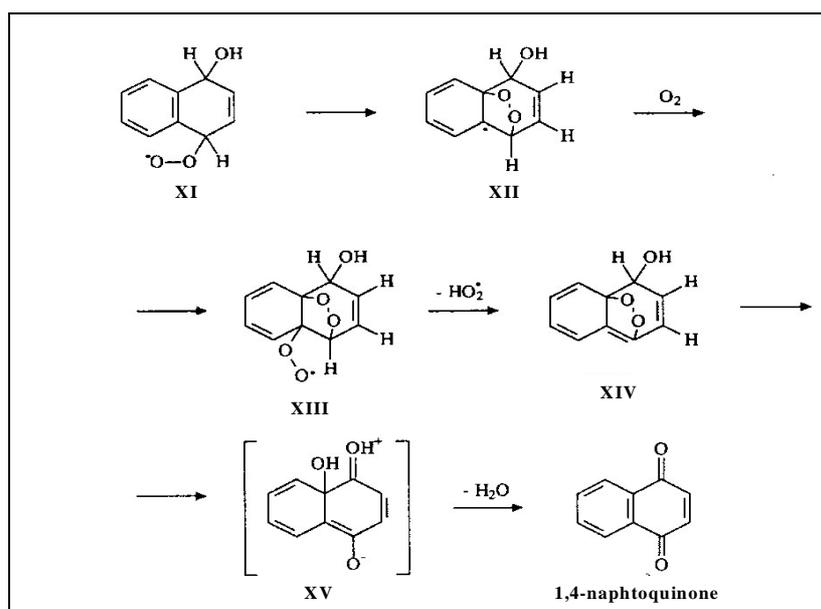


Figure VIII.2 : Schéma 3 du mécanisme d'oxydation photoinduite du naphtalène par le fer(III) en présence de perchlorate – Formation de la 1,4-naphtoquinone (Hykrdová et al., 2002).

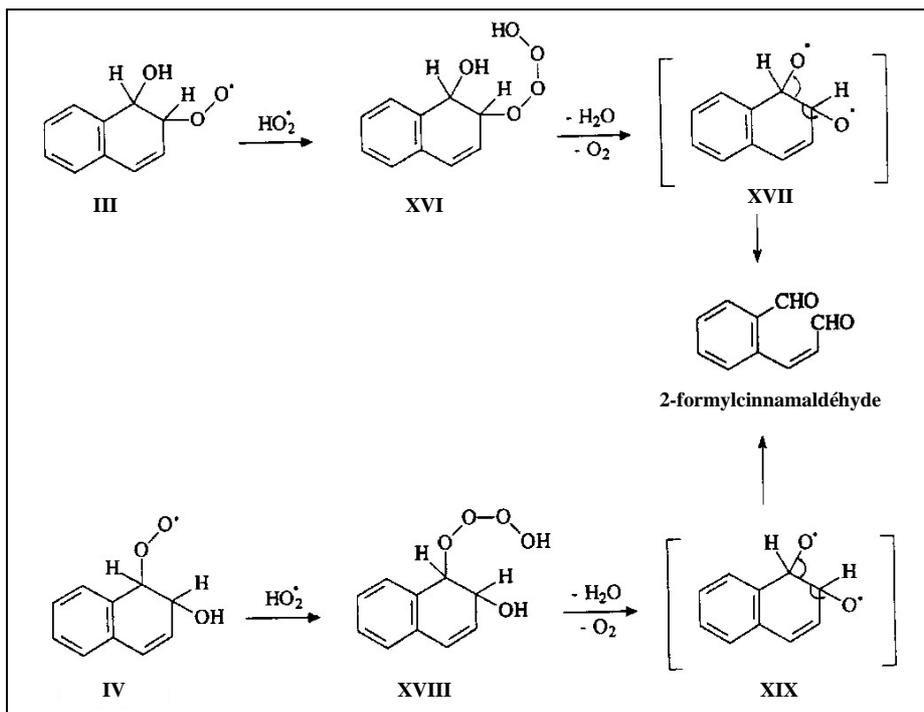


Figure VIII.3 : Schéma 4 du mécanisme d'oxydation photoinduite du naphthalène par le fer(III) en présence de perchlorate – Formation du 2-formylcinnamaldéhyde (Hykrdová et al., 2002).

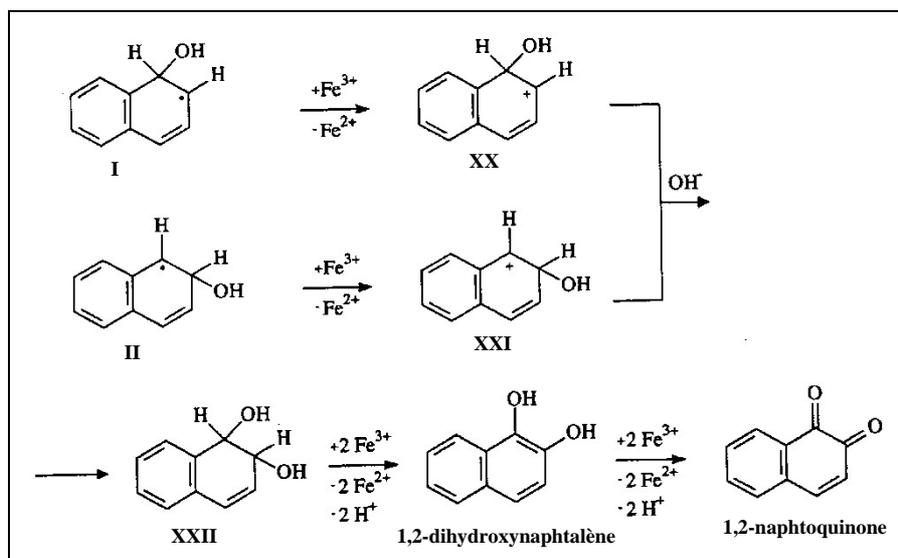


Figure VIII.4 : Schéma 5 du mécanisme d'oxydation photoinduite du naphthalène par le fer(III) en présence de perchlorate – Seconde voie de formation de la 1,2-naphtoquinone (Hykrdová et al., 2002).

VIII.2 Mécanismes de régénération du fer(II) par les sous-produits

Les 1,2- et 1,4-hydroquinones peuvent réduire Fe^{3+} pour régénérer Fe^{2+} et former les benzoquinones correspondantes (Figure VIII.5) (Chen et Pignatello, 1997 ; Al-Hayek et Doré, 1985).

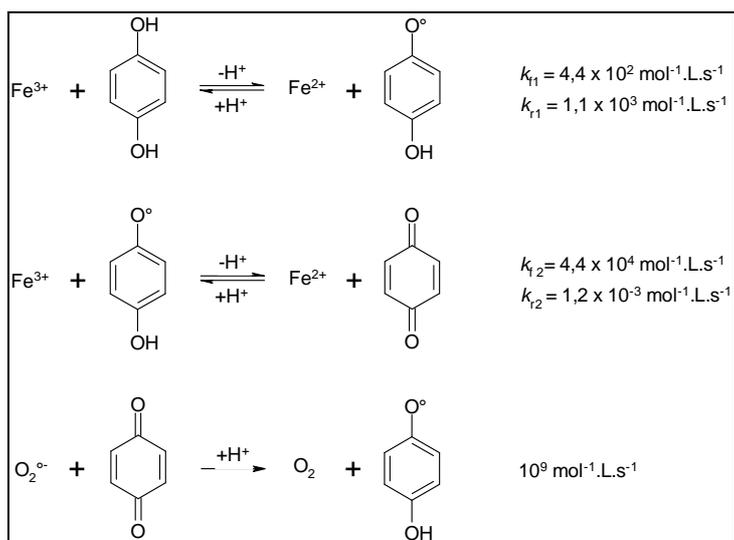


Figure VIII.5 : Mécanismes possibles de régénération du fer(II) via les sous-produits d'oxydation formés (d'après Chen et Pignatello, 1997).

La réduction de l'ion Fe^{3+} par cette voie ($k_{f1}=4,4 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ et $k_{f2}=4,4 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$) est beaucoup plus rapide que celle par H_2O_2 (réaction A2, $k=0,01 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$). On notera que l'intermédiaire radicalaire peut être régénéré avec une constante de vitesse élevée ($10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$) par la réaction de la benzoquinone avec le radical $\text{O}_2^{\bullet -}$, et peut par la suite réduire une autre molécule de Fe^{3+} et régénérer la benzoquinone.

ANNEXE IX :

Matériel et méthodes

IX.1 Caractéristiques des produits, réactifs et solvants utilisés

Les **Tableau IX.1** et **IX.2** présentent les caractéristiques des produits, réactifs et solvants utilisés pour l'étude.

Tableau IX.1 : Caractéristiques des produits et réactifs utilisés pour l'étude.

Produits	Conditionnement	Concentration	Pureté (%)	Fournisseur
Mélange standard de 16 HAP	Acétonitrile	10 mg.L ⁻¹	-	Supelco
Fluoranthène	Acétonitrile	10 mg.L ⁻¹	98,3	CIL Cluzeau
Benzo[b]fluoranthène	Acétonitrile	10 mg.L ⁻¹	99,0	CIL Cluzeau
Benzo[a]pyrène	Acétonitrile	10 mg.L ⁻¹	98,7	CIL Cluzeau
1,2,3,4-Tétrahydroxyfluoranthène	Acétonitrile	10 mg.L ⁻¹	99,8	CIL Cluzeau
9-Fluorénone	Solide	-	99,0	Acros organics
Anthraquinone	Solide	-	99,0	Acros organics
Phénanthrènequinone	Solide	-	98,0	Acros organics
Anhydride 1,8-naphtalique	Solide	-	97,0	Acros organics
Hydroquinone	Solide	-	99,0	Merck
Benzoquinone	Solide	-	99,0	Merck
Acide benzoïque	Solide	-	-	Merck
FeSO ₄ .7H ₂ O	Solide	-	99,5	VWR
H ₂ O ₂	Liquide	30%	-	VWR
Brij-35	Solide	-	-	Fluka
SDS	Solide	-	99,0	Sigma
Hydromatrix	Solide	-	-	Varian S.A.
Al ₂ O ₃	Solide	-	-	Merck
Silice	Solide	-	-	Merck
Cuivre	Copeaux	-	R.P. Normapur	VWR
NaOH	Solide	-	98,0	VWR
H ₂ SO ₄	Liquide	-	96,1	VWR
Acide acétique	Liquide	-	97,5	VWR
HNO ₃	Liquide	68%	R.P. Normapur	VWR

Tableau IX.2 : Caractéristiques des solvants utilisés pour l'étude.

Solvants	Pureté (%)	Fournisseur
Méthanol	99,8 (pour HPLC)	VWR
Ethanol	99,8 (pour HPLC)	VWR
Acétonitrile	99,8 (pour HPLC)	VWR
Acétonitrile	99,9 (pour HPLC)	Carlo Erba
Tétrahydrofurane	99,7 (pour HPLC)	VWR
Acétone	99,8 (pour HPLC)	VWR
n-Hexane	99,8 (pour HPLC)	VWR

L'eau déminéralisée est produite par un système Milli-Q de Millipore.

IX.2 Précautions d'utilisation

Afin d'éviter toute contamination par des HAP résiduels, il est nécessaire de procéder à un lavage poussé des récipients après utilisation. Après un lavage avec de l'acétone, les récipients sont abondamment rincés à l'eau du robinet, puis à l'eau milli-Q, avant d'être rincés à nouveau à l'acétone et séchés à l'air libre.

Les solvants, ainsi que les produits et réactifs solides sont stockés à température ambiante à l'abri de l'humidité. Les produits et réactifs en solution sont conservés à l'abri de la lumière et à une température inférieure de 4°C. Avant toute utilisation, ces derniers sont laissés au minimum 30 min à température ambiante.

IX.3 Préparation des solutions

IX.3.1 Solutions d'acide et de base

La solution utilisée pour acidifier les milieux réactionnels est une solution d'acide sulfurique à 1 mol.L⁻¹ préparée par dilution d'une solution concentrée de H₂SO₄. Une solution d'hydroxyde de soude à 0,5 mol.L⁻¹ est réalisée par dissolution de pastilles de NaOH dans de l'eau milli-Q, puis diluée avec de l'eau milli-Q pour obtenir une solution à 0,05 mol.L⁻¹, utilisée par la suite pour neutraliser les échantillons avant l'analyse chromatographique.

IX.3.2 Milieux réactionnels

L'eau utilisée pour préparer les différents milieux réactionnels et les solutions mères de fer(II) (à l'exception des solutions mères de peroxyde d'hydrogène) est de l'eau milli-Q préalablement acidifiée par ajout d'acide sulfurique à 1 mol.L⁻¹ sous agitation jusqu'à pH 3 (le pH étant déterminé avec un pH-mètre).

Les différentes solutions sont préparées dans des fioles jaugées (100 mL) puis transvasées dans des flacons de 100 mL. Celles contenant un co-solvant organique sont préparées juste avant utilisation et ne sont pas stockées. Pour celles contenant les surfactants, la masse nécessaire de Brij-35 ou de SDS est pesée et dissoute avec de l'eau milli-Q à pH 3. Ces solutions sont préparées la veille de l'expérience car la dissolution est lente en raison de la formation de mousse lors de l'agitation, et stockées à température ambiante jusqu'à leur utilisation (la conservation à froid pouvant modifier les propriétés des surfactants).

IX.3.3 Réactifs de Fenton

Les solutions mères de fer ferreux sont préparées dans une fiole jaugée (100 mL) par dissolution d'une masse appropriée de sulfate de fer heptahydraté ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) avec de l'eau milli-Q à pH 3 pour éviter l'hydrolyse des ions ferreux ou ferriques (ces derniers pouvant être présents sous forme de traces) qui se produit au dessus de pH 7 et 3,5 respectivement. Puis elles sont transvasées dans un flacon (100 mL) et stockées à température ambiante. Cependant, ces solutions n'étant pas stables, elles ne sont pas conservées au-delà d'une heure. En effet, au bout de quelques heures, la couleur de la solution, initialement bleutée, vire au jaune-vert ce qui est caractéristique de l'oxydation des ions ferreux en ions ferriques. Par conséquent, les solutions mères de fer ferreux sont préparées juste avant le début de chaque expérience.

Les solutions mères de peroxyde d'hydrogène sont préparées dans une fiole jaugée ambrée (100 mL) par dilution d'un volume approprié de H_2O_2 à 30% (m/m) avec de l'eau milli-Q non acidifiée, puis transvasées dans un flacon ambré (100 mL). Il est nécessaire d'utiliser des récipients ambrés car le peroxyde d'hydrogène se décompose rapidement sous l'action de la lumière. D'autre part, les solutions diluées de peroxyde d'hydrogène étant instables, les solutions sont préparées juste avant leur utilisation pour la réaction de Fenton (i.e. durée de stockage inférieure à 10 min).

ANNEXE X :

Procédure d'extraction sur phase solide (SPE)

La **Figure X.1** présente le dispositif utilisé et les principales étapes de l'extraction sur phase solide. L'appareil mis en œuvre est un système Visiprep (Supelco).

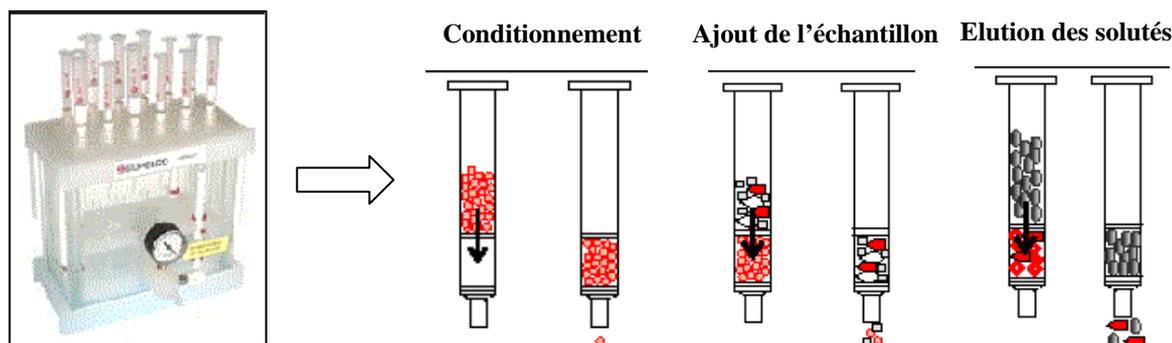


Figure X.1 : Dispositif et principales étapes de l'extraction sur phase solide (SPE).

Quelle que soit la nature du support employé, il est nécessaire de le conditionner afin de l'activer en faisant percoler un volume de solvant ou de plusieurs solvants adéquats. Par ailleurs, la phase solide doit être imprégnée pendant quelques minutes (3 min environ) avant de commencer la percolation du solvant de conditionnement au goutte à goutte (débit $< 1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). D'autre part, il est important de toujours laisser un lit de 1 mm de solvant au-dessus de la phase pour qu'elle ne sèche pas. Une fois le conditionnement terminé, l'échantillon est transféré dans la cartouche et passé au goutte à goutte (débit $\sim 1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) jusqu'à la dernière goutte. Des études préliminaires ayant montré une adsorption irréversible des HAP si la cartouche est séchée, après élimination de la dernière goutte d'échantillon, le solvant d'élution est immédiatement introduit dans la cartouche et la phase solide est mise en contact avec ce solvant pendant 3 min avant élution. Enfin, les solutés sont élués à un débit de $0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ environ jusqu'à la dernière goutte. Si nécessaire, l'étape d'élution peut être répétée plusieurs fois pour obtenir un rendement de récupération satisfaisant des solutés.

ANNEXE XI :

Méthodes d'analyse

Tous les solvants utilisés pour l'analyse chromatographique ont été dégazés pendant 15 min aux ultrasons avant utilisation car la présence d'oxygène peut non seulement diminuer la fluorescence des HAP, mais également provoquer des variations de débit, avec pour conséquence une plus faible reproductibilité de l'analyse.

XI.1 HPLC-FD

XI.1.1 Caractéristiques

Les caractéristiques de la chaîne HPLC couplée à un détecteur de fluorescence (FD *fluorimetric detector*) sont les suivantes :

- Pompe gradient basse pression : Varian 9010
- Vanne d'injection : Rheodyne 7125 équipée d'une boucle d'injection de 20 μL
- Pré-colonne : silice greffée C_{18}
- Colonne : Supelcosil LC-PAH 25 cm x 4,6 mm, 5 μm ; silice greffée C_{18}
- Détecteur de fluorescence : Thermo Quest FL3000
- L'acquisition et le traitement des données ont été réalisés à l'aide du logiciel Turbochrom TC4 Navigator.

XI.1.2 Programme d'analyse pour l'étude en solution aqueuse

La composition du gradient est la suivante avec un débit de 1,5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (**Tableau XI.1**) :

Tableau XI.1 : Programme du gradient d'analyse par HPLC-FD.

Temps (min)	Phase mobile
0-5	Acétonitrile/eau 60/40 (v/v)
5-15	Passage de acétonitrile/eau 60/40 (v/v) à acétonitrile 100%
15-30	100% Acétonitrile
30-35	Retour aux conditions initiales

Note : l'acétonitrile utilisé est de qualité HPLC et provient de chez VWR.

Le **Tableau XI.2** présente les longueurs d'onde d'excitation et d'émissions programmées pour la détection des trois HAP en fonction du temps.

Tableau XI.2 : Programme du détecteur de fluorescence.

Temps (min)	$\lambda_{\text{excitation}}-\lambda_{\text{émission}}$ (nm)	HAP
0-17	230-410	Fla
17-35	250-420	BbF
		BaP

Les limites de détection (LD) et de quantification (LQ) des trois HAP estimées pour l'analyse par HPLC-FD sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau XI.3 : Limites de détection (LD) et de quantification (LQ) en $\mu\text{g.L}^{-1}$ du système HPLC-FD déterminées pour l'analyse de solutions aqueuses de HAP.

HAP	LD	LQ
Fla	0,02	0,20
BbF	0,68	6,80
BaP	1,58	15,8

XI.1.3 Programme d'analyse pour l'étude sur les matrices solides

La composition du gradient est la suivante avec un débit de $1,5 \text{ mL.min}^{-1}$ (**Tableau XI.4**) :

Tableau XI.4 : Programme du gradient d'analyse par HPLC-FD.

Temps (min)	Phase mobile
0-5	Acétonitrile/eau 60/40 (v/v)
5-30	Passage de acétonitrile/eau 60/40 (v/v) à acétonitrile 100%
30-45	100% Acétonitrile
45-50	Retour aux conditions initiales)

La programmation des longueurs d'onde d'excitation et d'émission de chaque HAP en fonction de leur temps de rétention est décrite dans le **Tableau XI.5** ci-dessous :

Tableau XI.5 : Programme du détecteur de fluorescence.

Temps (min)	$\lambda_{\text{excitation}}-\lambda_{\text{émission}}$ (nm)	HAP
0-24	230-410	Fla
24-50	250-420	BbF
		BaP

Les limites de détection (LD) et de quantification (LQ) des trois HAP déterminées pour l'analyse par HPLC-FD sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau XI.6 : Limites de détection (LD) et de quantification (LQ) en $\mu\text{g.kg}^{-1}$ du système HPLC-FD déterminées pour l'analyse des extraits obtenus après PSE.

HAP	LD	LQ
Fla	4,2	42,2
BbF	1,6	16,3
BaP	3,5	35,0

XI.2 HPLC-DAD

Les caractéristiques de la chaîne HPLC couplée à un détecteur à barrette de diodes (DAD *diode-array detector*) sont les suivantes :

- Pompe gradient haute pression : Waters 1525
- Vanne d'injection : Rheodyne (volume de la boucle d'injection : 20 μL)
- Pré-colonne : silice greffée C_{18}
- Colonne : Supelcosil LC-PAH 15 cm x 3 mm, 5 μm ; silice greffée C_{18}
- DAD : Waters 2996
- L'acquisition et le traitement des données ont été réalisés à l'aide du logiciel Millennium³² PDA.

La composition du gradient est la suivante avec un débit de 0,8 mL.min^{-1} (**Tableau XI.7**) :

Tableau XI.7 : Programme du gradient d'analyse par HPLC-DAD.

Temps (min)	Phase mobile
0-4	Acétonitrile/eau 40/60 (v/v)
4-15	Passage de acétonitrile/eau 60/40 (v/v) à acétonitrile 100%
15-24	100% Acétonitrile
24-27	Retour aux conditions initiales

Note : l'acétonitrile utilisé est de qualité HPLC et provient de Carlo Erba, l'acétonitrile qualité HPLC de VWR contenant un composé qui absorbe en UV et élue au même temps de rétention que le benzo[b]fluoranthène.

Les limites de détection (LD) et de quantification (LQ) des trois HAP déterminées pour l'analyse par HPLC-DAD sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau XI.8 : Limites de détection (LD) et de quantification (LQ) en $\mu\text{g.L}^{-1}$ du système HPLC-DAD déterminées pour l'analyse de solutions aqueuses de HAP.

HAP	LD	LQ
Fla	1,18	16,33
BbF	5,54	11,35
BaP	2,36	7,27

XI.3 HPLC-MS

Les caractéristiques de la chaîne HPLC couplée à un détecteur UV sont les suivantes :

- Pompe gradient haute pression : 200LC Perkin Elmer
- Vanne d'injection : Rheodyne (volume de la boucle d'injection : 20 μ L)
- Pré-colonne : silice greffée C₁₈
- Colonne : Supelcosil LC-PAH 15 cm x 3 mm, 5 μ m ; silice greffée C₁₈
- Détecteur UV : 785A Applied Biosystems
- Logiciel MacDAD

La composition du gradient est la suivante avec un débit de 0,8 mL.min⁻¹ (**Tableau XI.9**) :

Tableau XI.9 : Programme du gradient d'analyse par HPLC-MS.

Temps (min)	Phase mobile
0-4	100% solvant A
4-15	Passage de 100% solvant A à 100% solvant B
15-30	100% Solvant B
30-33	Retour aux conditions initiales

Solvant A : Acétonitrile/eau 40/60 (v/v) + 0,2% acide acétique.

Solvant B : Acétonitrile + 0,2% acide acétique.

Note : l'acétonitrile utilisé est de qualité HPLC et provient de Carlo Erba, l'acétonitrile qualité HPLC de VWR contenant un composé qui absorbe en UV et élué au même temps de rétention que le benzo[b]fluoranthène.

Les conditions d'ionisation sont les suivantes :

- APCI 400°C
- Courant de l'aiguille : 5 μ A
- Gaz nébuliseur : 8 L.min⁻¹
- Gaz rideau (N₂) : 0,8 L.min⁻¹

XI.4 Quantification

XI.4.1 Etudes en solutions aqueuses

Pour la quantification des HAP après HPLC, nous avons utilisé un étalonnage externe. Des solutions étalons des trois HAP à des concentrations proches de celles attendues dans les échantillons ont été préparées dans le milieu approprié (la nature du milieu étant susceptible d'inhiber ou d'augmenter l'intensité de la fluorescence), dans des tubes ambrés pour préserver

les HAP de la lumière. Chaque étalon a été analysé deux fois, et la linéarité des courbes d'étalonnage vérifiée dans l'intervalle de concentrations étudié ($R^2 > 0,99$). La validité des courbes d'étalonnage a été vérifiée quotidiennement par analyse d'étalons. Si nécessaire (i.e. déviation de plus de 10% par rapport à la droite d'étalonnage, ou changement de lampe du détecteur), une nouvelle courbe d'étalonnage a été tracée (une diminution de la sensibilité du FD ayant été observée avec le vieillissement de la lampe).

Pour l'étude sans réactif de Fenton et pour celle des cinétiques de dégradation des HAP en présence du réactif de Fenton, des solutions étalons (2 mL) des trois HAP contenant 25, 50, 100, 150 et 200 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de chaque HAP ont été préparées dans un mélange acétonitrile/eau 60/40 (v/v). Nous avons en effet pu constater que le milieu « 1 mL eau pH 3 + 250 μL méthanol + 20 μL NaOH 0,05 mol.L^{-1} » ne modifie pas la fluorescence des HAP, de même que les milieux « 1 mL d'un mélange eau acidifiée/méthanol 60/40 ou eau acidifiée/éthanol 80/20 (v/v) + 250 μL de méthanol + 20 μL de NaOH 0,05 mol.L^{-1} ». Par contre, les solutions étalons ont été préparées dans certains milieux particuliers, lorsqu'il est apparu que ceux-ci modifiaient la fluorescence des HAP, soit en l'augmentant (milieu « 1 mL d'un mélange eau acidifiée/acétonitrile 80/20 (v/v) + 250 μL de méthanol + 20 μL de NaOH 0,05 mol.L^{-1} »), soit en la diminuant (milieux contenant les surfactants, Brij-35 ou SDS).

Pour le suivi des produits d'oxydation formés, des solutions étalons (2 mL) des trois HAP, à 25, 50, 100, 200, 500 et 1000 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de chaque HAP, ont été préparées dans un mélange méthanol/tétrahydrofurane 50/50 (v/v).

XI.4.2 Etude sur les matrices solides

Pour la détermination des HAP dans les surnageants, des solutions étalons (2 mL) des trois HAP, à 25, 50, 100, 150 et 200 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de chaque HAP, ont été préparées dans un mélange méthanol/tétrahydrofurane 10/90 (v/v).

Pour la détermination des HAP dans les échantillons recueillis après extraction PSE des matrices solides, des solutions étalons (2 mL) des trois HAP, à 25, 100, 200, 300 et 500 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de chaque HAP, ont été préparées dans l'acétonitrile.

ANNEXE XII :

Solubilisation des HAP par les surfactants

Tableau XII.1 : Structure et propriétés des surfactants.

Surfactant	Type	Structure	MM	HLB	CMC (mol.L ⁻¹)	Nombre d'agrégation	Références
Brij 30	non ionique	C ₁₂ H ₂₅ (OCH ₂ CH ₂) ₄ OH	363	9.7	5.5*10 ⁻⁵	-	Yeom et al., 1995
Triton X-100	non ionique	C ₈ H ₁₇ C ₆ H ₄ (OC ₂ H ₄) ₁₀ OH	625	13.5	1.7*10 ⁻⁴	100-155	Yeom et al., 1995 et 1996
Tween 80	non ionique	C ₁₈ H ₃₄ O ₂ C ₆ H ₁₀ O ₄ (OC ₂ H ₄) ₂₀	1309	15.0	1.2*10 ⁻⁵	58	Yeom et al., 1995 et 1996
Tween 20	non ionique	C ₁₂ H ₃₄ O ₂ C ₆ H ₁₀ O ₄ (OC ₂ H ₄) ₂₀	1228	16,7	(44-58)	-	Prak et Pritchard, 2002
Brij 35	non ionique	C ₁₂ H ₂₅ (OC ₂ H ₄) ₂₃ OH	1198	16.9	10 ⁻⁴	40	Yeom et al., 1995 et 1996
SDS	anionique	C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ ⁻ Na ⁺	288	40.0	1.25*10 ⁻³	-	Tiehm, 1994
				51,4	8,3x10 ⁻²	62	Brouwer et al., 1994 ; Pramauro et Pelizzetti, 1988

MM : Masse moléculaire (g).

CMC : Concentration micellaire critique.

HLB : Balance hydrophile-lipophile.

Tableau XII.2 : Valeur de MSR et de Log K_m pour différents HAP en fonction du surfactant.

HAP	Surfactant	MSR	Log K _m	Références
Naphthalène				
	Brij 30	0,233	5,32	Kim et al., 2001
		0,317	4,59	Edwards et al., 1991
	Triton X-100	0,186	5,24	Kim et al., 2001
		-	4,68	Volkering et al., 1995
		0,338	4,64	Edwards et al., 1991
		0,23	4,61	Zhu et Feng, 2003
	Tween 80	0,384	5,49	Kim et al., 2001
	Brij 35	-	4,48	Volkering et al., 1995
		0,27	4,59	Zhu et Feng, 2003
	SDS	-	2,61	Jafvert, 1991
Acénaphthylène				
	Triton X-100	0,092	5,17	Zhu et Feng, 2003
	Brij-35	0,098	5,18	Zhu et Feng, 2003

MSR : rapport de solubilisation molaire (*molar solubilization ratio*)

Log K_m : coefficient de partage micelle/eau

HAP	Surfactant	MSR	Log K_m	Références
Phénanthrène				
	Triton X-100	0,771	5,9	Kim et al., 2001
		0,13	6,1	Prak et Pritchard, 2002
		-	6,02	Volkering et al., 1995
		0,111	5,7	Edwards et al., 1991
		0,041	5,57	Zhu et Feng, 2003
		-	4,188	Yeom et al., 1995
	Brij 30	0,114	6,05	Kim et al., 2001
		0,152	5,57	Edwards et al., 1991
	Tween 80	0,17	6,2	Kim et al., 2001
		0,19	6,2	Prak et Pritchard, 2002
		-	4,503	Yeom et al., 1995
	Tween 20	0,14	6,1	Prak et Pritchard, 2002
	Brij 35	0,13	6,1	Prak et Pritchard, 2002
		-	5,83	Volkering et al., 1995
		0,086	5,6	Zhu et Feng, 2003
		-	4,28	Yeom et al., 1995
	SDS	0,034	-	Tiehm, 1994
Anthracène				
	Trton X-100	0,0031	5,53	Zhu et Feng, 2003
		-	4,173	Yeom et al., 1995
	Tween 80	-	4,412	Yeom et al., 1995
	Brij-35	0,0028	5,59	Zhu et Feng, 2003
		-	4,261	Yeom et al., 1995
	SDS	-	3,81	Jafvert, 1991
Fluoranthène				
	Triton X-100	0,092	6,6	Prak et Pritchard, 2002
		0,0508	5,64	Boonchan et al., 1998
	Tween 80	0,13	6,7	Prak et Pritchard, 2002
	Tween 20	0,095	6,6	Prak et Pritchard, 2002
	Brij 35	0,091	6,6	Prak et Pritchard, 2002
		0,0871	5,68	Boonchan et al., 1998
Pyrène				
	Brij 30	0,0715	6,53	Edwards et al., 1991
	Triton X-100	0,056	6,6	Prak et Pritchard, 2002
		0,0352	6,03	Edwards et al., 1991
		0,0352	5,84	Boonchan et al., 1998
		0,029	5,9	Zhu et Feng, 2003
		-	4,78	Yeom et al., 1995
	Tween 80	0,086	6,7	Prak et Pritchard, 2002
		-	5,044	Yeom et al., 1995
	Tween 20	0,067	6,6	Prak et Pritchard, 2002
	Brij 35	0,062	6,6	Prak et Pritchard, 2002
		0,057	5,54	Boonchan et al., 1998
		0,038	5,86	Zhu et Feng, 2003
		-	4,79	Yeom et al., 1995
	SDS	-	4,44	Jafvert, 1991
Benzo[a]pyrène				
	Triton X-100	0,0113	7,49	Boonchan et al., 1998
		-	5,996	Yeom et al., 1995
	Tween 80	-	6,238	Yeom et al., 1995
	Brij 35	0,0198	7,78	Boonchan et al., 1998
		-	6,059	Yeom et al., 1995

ANNEXE XIII :

Analyse des standards de sous-produits d'oxydation possibles

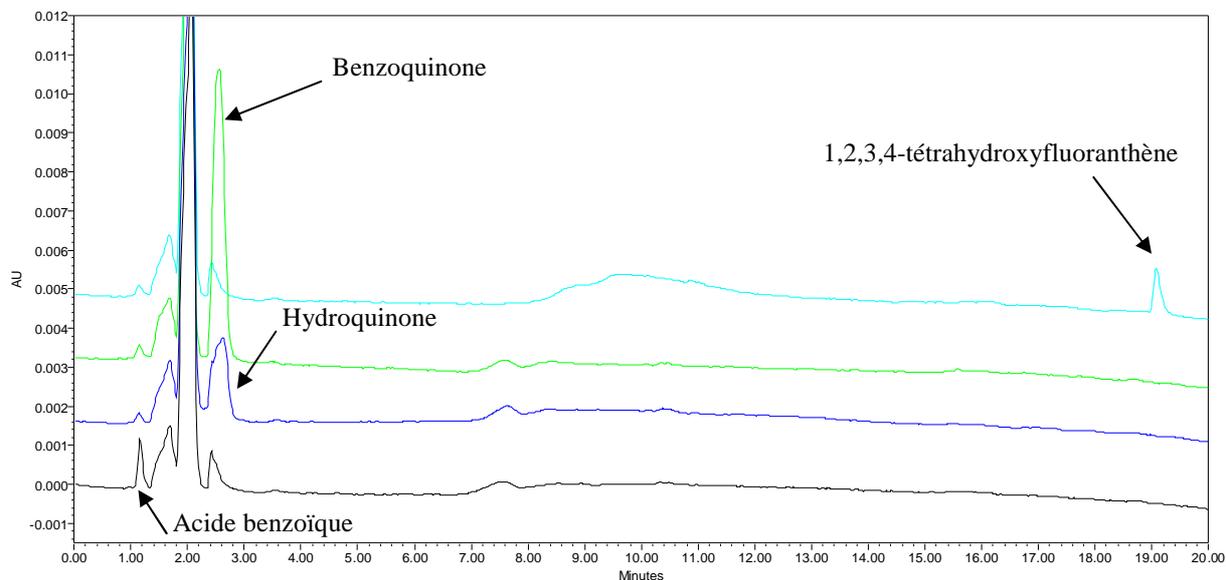


Figure XIII.1 : Détermination de l'ordre d'éluion et de la sensibilité (à 254 nm) d'étalons de l'acide benzoïque (1 mg.L^{-1}), de l'hydroquinone (1 mg.L^{-1}), de la benzoquinone (1 mg.L^{-1}) et du 1,2,3,4-tétrahydroxyfluoranthène ($300 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$) dans un mélange méthanol/tétrahydrofurane 50/50 (v/v) (colonne de $25 \text{ cm} \times 4,6 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$). Note : les pics de solvant ont été déterminés par comparaison avec un blanc (analyse d'un mélange méthanol/tétrahydrofurane 50/50 (v/v)).

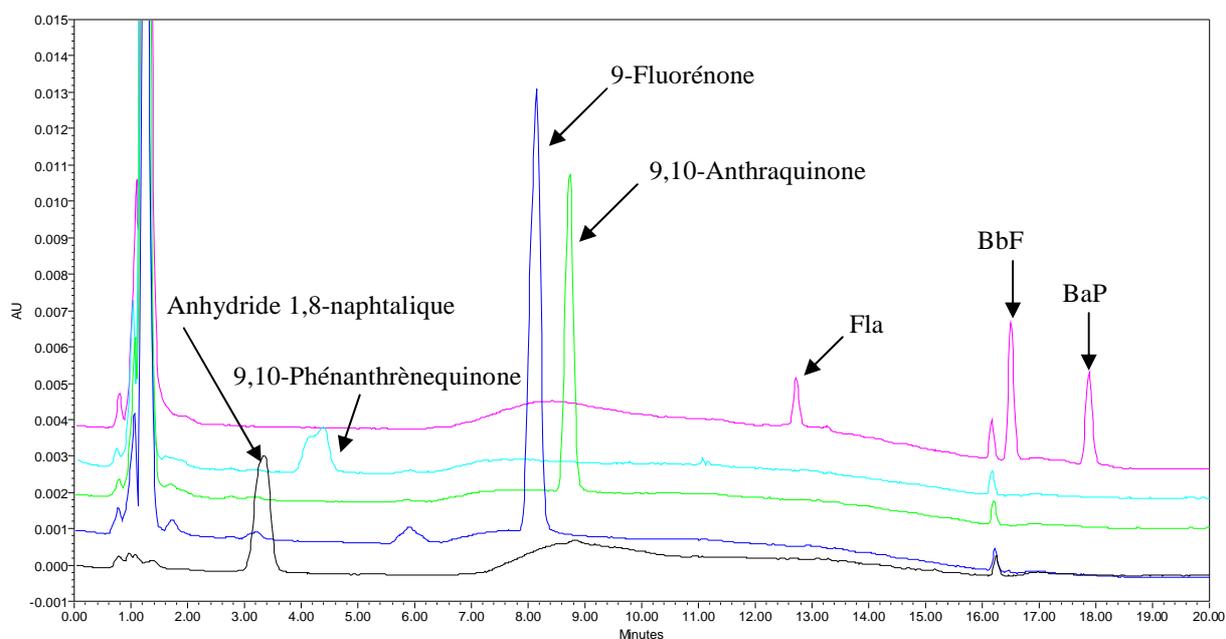


Figure XIII.2 : Détermination de l'ordre d'éluion et de la sensibilité (à 254 nm) d'étalons de l'anhydride 1,8-naphtalique (10 mg.L^{-1}), de la 9,10-phénanthrènequinone (200 mg.L^{-1}), de la 9-fluorénone (200 mg.L^{-1}) et de la 9,10-anthraquinone ($200 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$) par rapport à un étalon des trois HAP à $100 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$, dans un mélange méthanol/tétrahydrofurane 50/50 (v/v) (colonne de $15 \text{ cm} \times 3 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$).

Tableau XIII.1 : Structure, masses moléculaires et spectres UV (déterminés avec le détecteur à barrette de diodes) des composés susceptibles d'être des sous-produits d'oxydation des HAP.

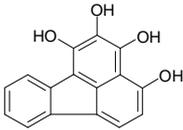
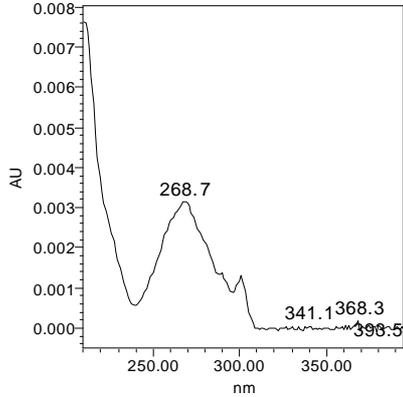
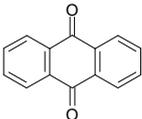
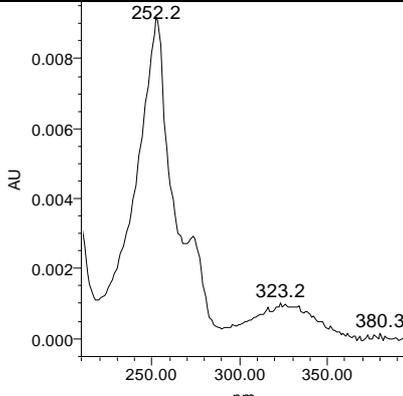
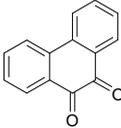
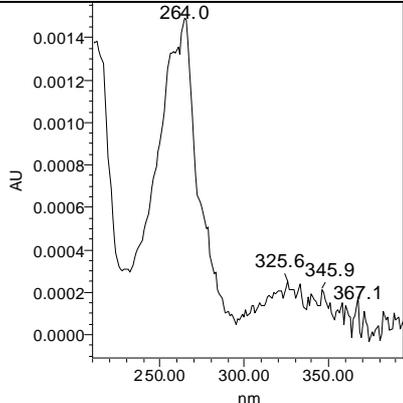
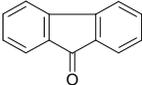
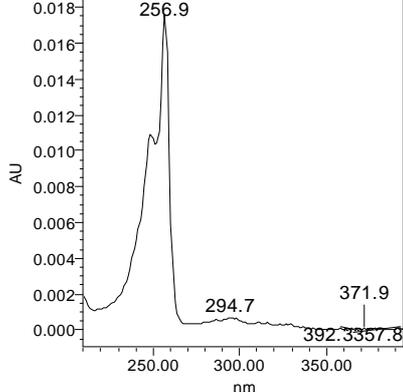
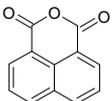
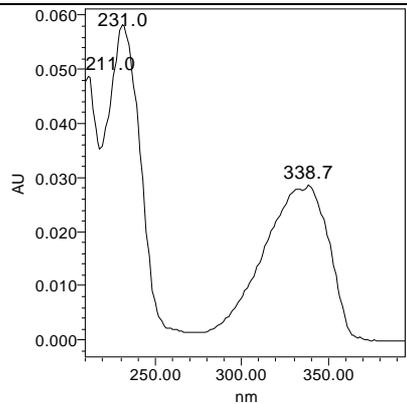
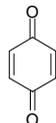
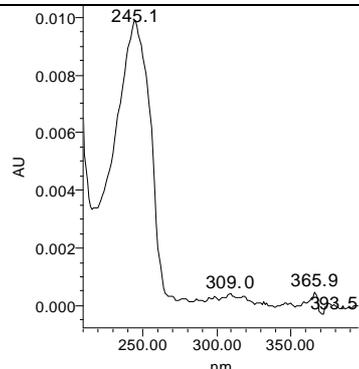
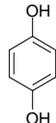
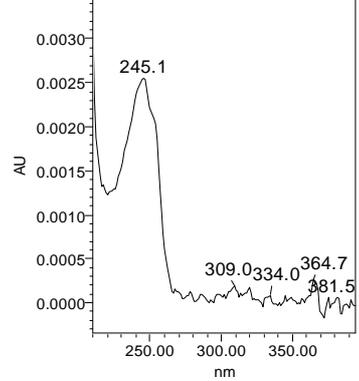
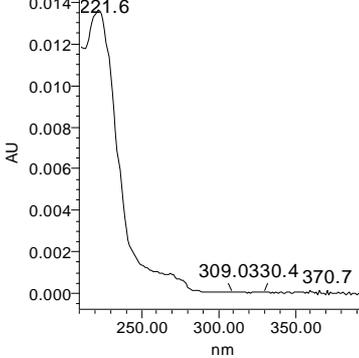
Composés	Structure	MM (g)	Spctre UV
1,2,3,4-Tétrahydroxyfluoranthène		266	
9,10-Anthraquinone		208	
9,10-Phénanthrènequinone		206	
9-Fluorénone		180	

Tableau XIII.1 (suite) : Structure, masses moléculaires et spectres UV (déterminés avec le détecteur à barrette de diodes) des composés susceptibles d'être des sous-produits d'oxydation des HAP.

Composés	Structure	MM (g)	Spectre UV
Anhydride 1,8-naphtalique		198	
Benzoquinone		108	
Hydroquinone		110	
Acide benzoïque		122	

ANNEXE XIV :

Analyse par HPLC-DAD d'un standard des 16 HAP

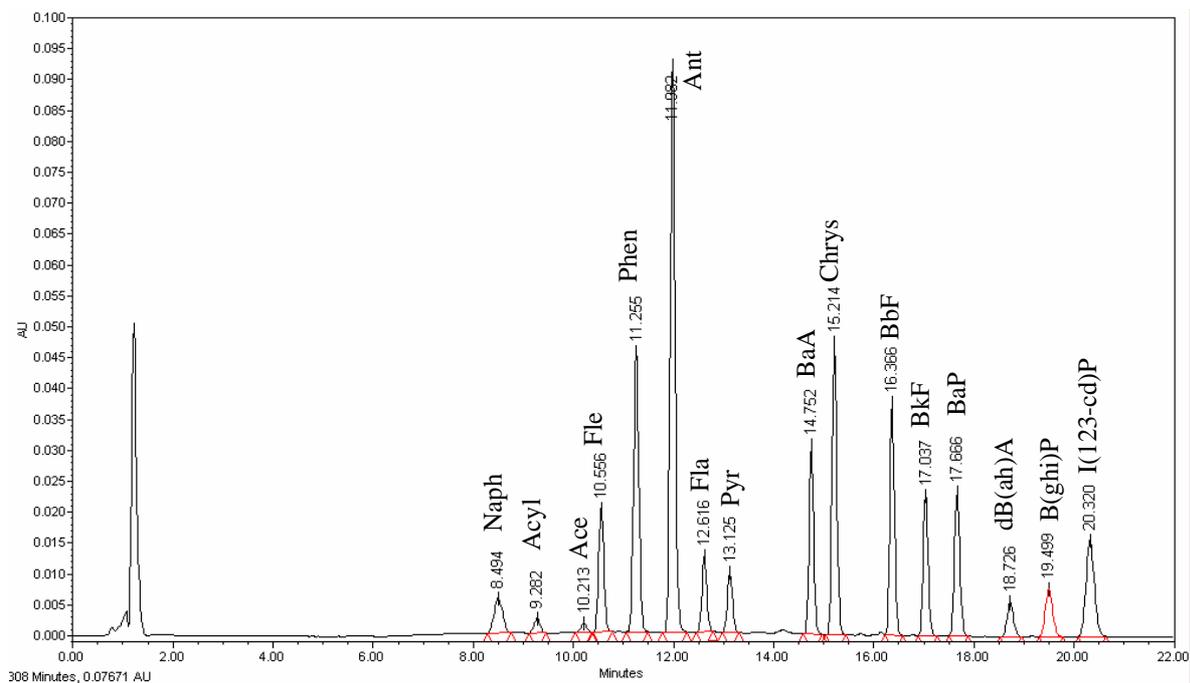


Figure XIV.1 : Analyse d'un étalon des 16 HAP à 1 mg.L^{-1} dans un mélange méthanol/tétrahydrofurane 50/50 (v/v) (colonne de 15 cm x 3 mm, $5 \mu\text{m}$).

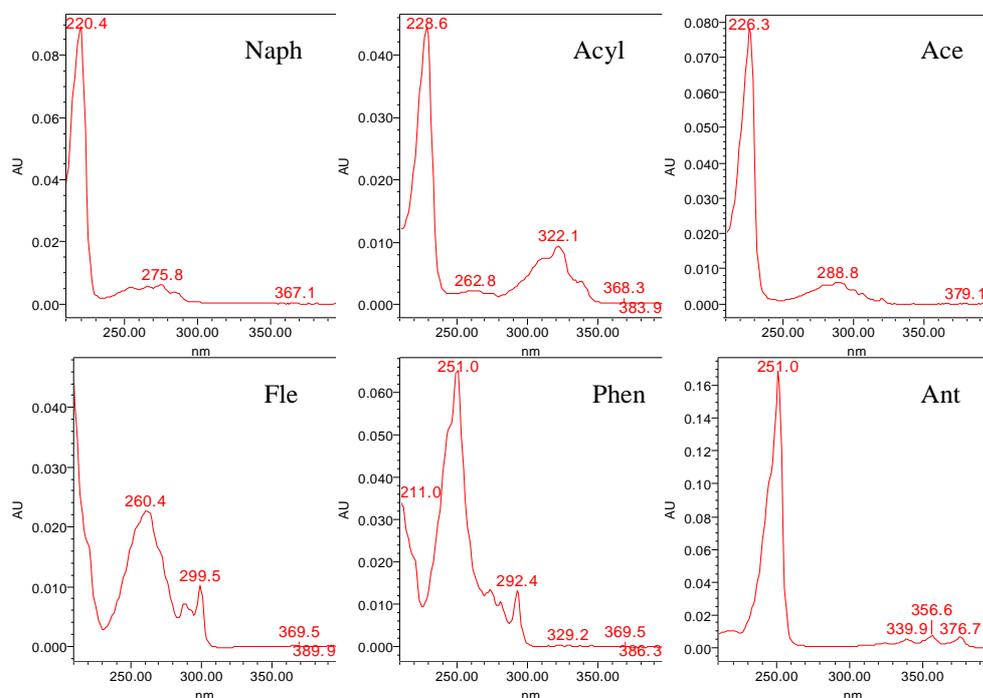


Figure XIV.2 : Spectres UV des 16 HAP dans un mélange méthanol/tétrahydrofurane 50/50 (v/v).

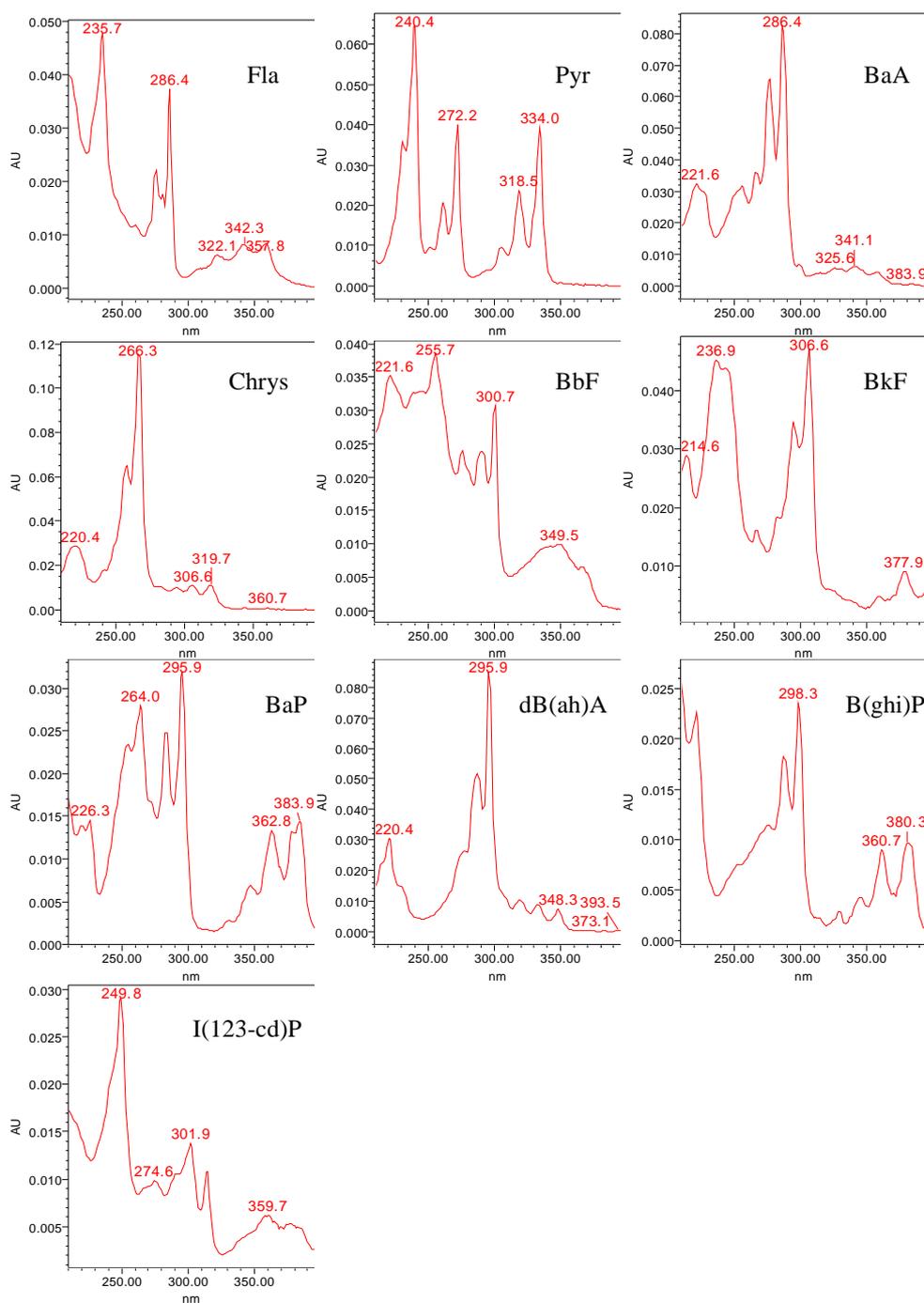


Figure XIV.2 (suite) : Spectres UV des 16 HAP dans un mélange méthanol/tétrahydrofurane 50/50 (v/v).

ANNEXE XV :

Spectres UV des sous-produits formés lors de l'oxydation du benzo[a]pyrène et du fluoranthène

XV.1 Benzo[a]pyrène

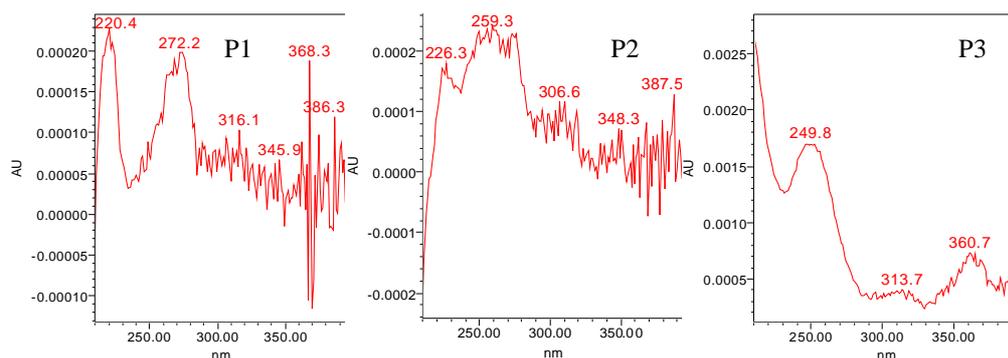


Figure XV.1 : Spectres UV des produits d'oxydation formés lors de la dégradation du benzo[a]pyrène seul par le réactif de Fenton en solution aqueuse à pH 3.

XV.2 Fluoranthène

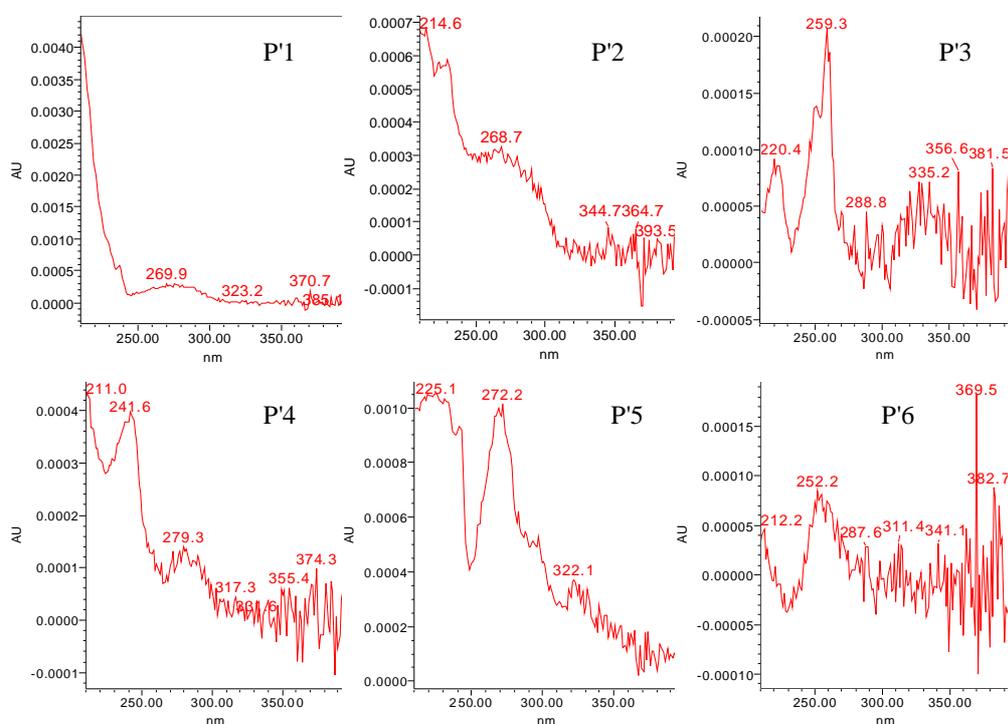


Figure XV.2 : Spectres UV des produits d'oxydation formés lors de la dégradation du fluoranthène seul par le réactif de Fenton en solution aqueuse à pH 3.

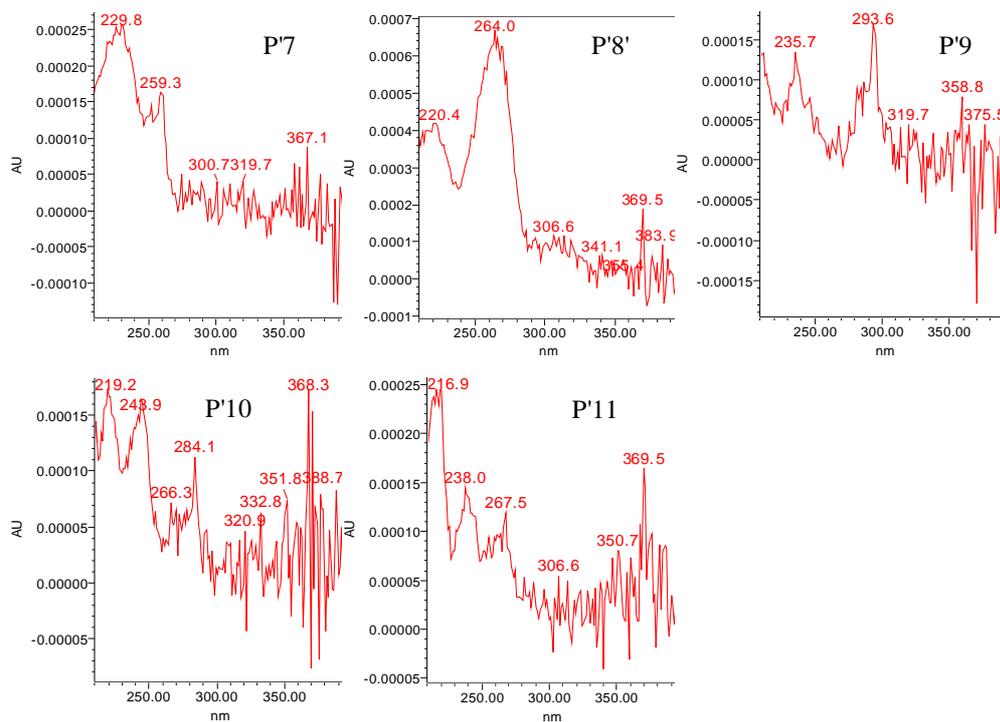


Figure XV.2 (suite) : Spectres UV des produits d'oxydation formés lors de la dégradation du fluoranthène seul par le réactif de Fenton en solution aqueuse à pH 3.

ANNEXE XVI :

Origine du sédiment

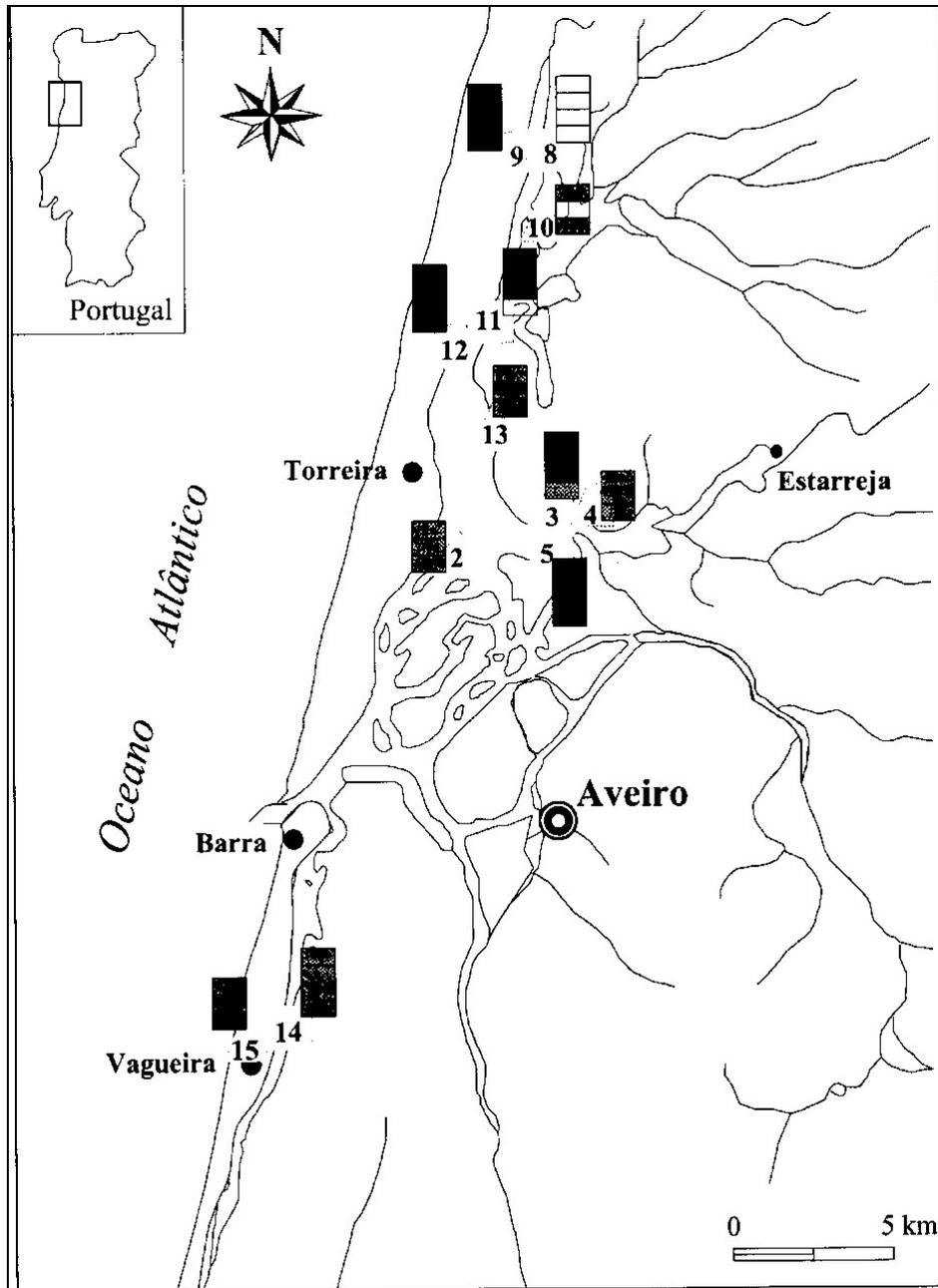


Figure XVI.1 : Localisation de la Ria de Aveiro (Reis, 1993).

ANNEXE XVII :

Extraction des HAP assistée par les micro-ondes et purification par extraction sur phase solide

XVII.1 Extraction des HAP assistée par les micro-ondes (fMAE)

XVII.1.1 Pré-traitement des échantillons

Les échantillons de boue ont été séchés à l'étuve (40°C) pendant une nuit avant extraction. En effet, l'absence d'eau permet une meilleure accessibilité de la matrice au solvant organique extractant. De plus, l'excès d'eau provoque un échauffement rapide et excessif du milieu lors de l'irradiation micro-ondes.

XVII.1.2 Extraction

Le système d'extraction est un extracteur par micro-ondes à pression atmosphérique (dans lequel les micro-ondes sont guidées jusqu'à un puits où se trouve la cellule d'extraction) Soxwave 100 (Prolabo) (**Figure XVII.1**).

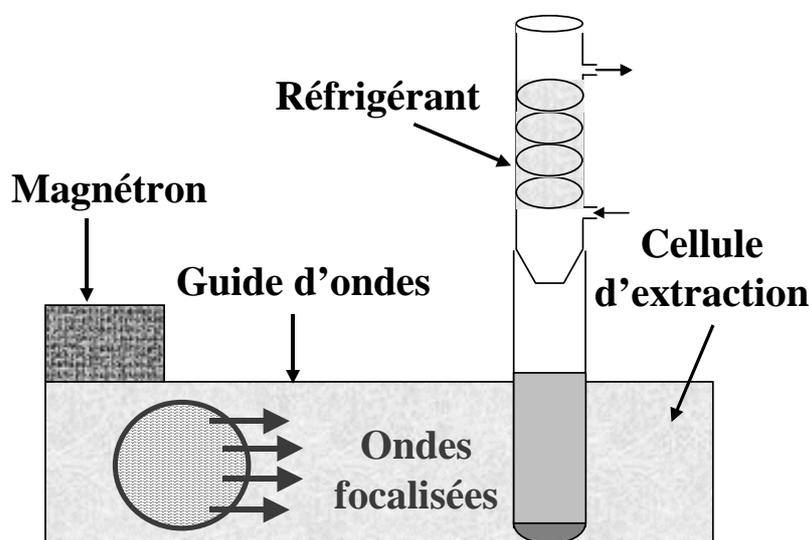


Figure XVII.1 : Schéma de principe d'un extracteur micro-ondes à pression atmosphérique.

Le solvant d'extraction, mélange hexane/acétone 50/50 (v/v) (30 mL), est ajouté à 1 g de boue sèche dans un matras en quartz (cellule d'extraction). Un barreau aimanté est placé dans la cellule d'extraction. Avant extraction, on ajoute à chaque échantillon 1 g de cuivre métallique (préalablement traité par de l'acide nitrique à 30% pendant environ 1 min et rincé

successivement dans l'acétone puis dans l'hexane), afin d'éliminer les dérivés soufrés dont la présence peut provoquer des interférences lors de l'analyse chromatographique.

L'extraction débute juste après l'ajout du cuivre et dure 10 min à une puissance de 30 W (i.e. 10% de la puissance maximale).

XVII.1.3 Filtration et concentration

Une fois l'extraction terminée, on filtre l'extrait sur un filtre sans cendres pré-lavé avec 5 mL du mélange hexane/acétone 50/50 (v/v), et on rince le matras avec le même volume du mélange d'extraction. L'extrait (coloration jaune-brun) est récupéré dans un ballon de 50 mL pour être concentré à l'évaporateur rotatif, à température ambiante, jusqu'à un volume approximatif de 2 mL (en veillant à ne jamais aller au-dessous d'un volume de 2 mL afin de ne pas perdre les HAP les plus volatils, notamment le fluoranthène). L'extrait est ensuite transféré dans un tube de 15 mL, et le ballon rincé avec 2x5 mL d'hexane. Cet extrait est à nouveau concentré, cette fois sous barbotage d'azote jusqu'à un volume de 2 mL, avant d'être purifié par SPE.

XVII.2 Purification et concentration des extraits par SPE

La purification par extraction sur phase solide a été effectuée sur des cartouches remplies de silice vierge (Supelco LC-Si, 1 g de phase, 6 mL). Tout d'abord, on conditionne la cartouche en faisant percoler 5 mL d'hexane et en prenant soin de laisser un lit d'1 mm d'hexane au dessus du fritté pour ne pas que la silice sèche. Puis on transfère l'extrait afin de le faire entièrement percoler au travers de la cartouche. Enfin, on récupère les HAP par élution avec 2x2,5 mL d'hexane et 2x2 mL d'un mélange hexane/dichlorométhane 50/50 (v/v). Le solvant est ensuite évaporé sous courant d'azote, et le résidu repris par un solvant compatible avec la phase mobile du système HPLC (acétonitrile).

ANNEXE XVIII :

Extraction des HAP par un solvant chaud sous pression et purification *in situ*

XVIII.1 Principe de la technique

L'extraction par un solvant chaud sous pression (PSE) consiste en l'extraction par un solvant liquide de composés présents dans une matrice solide. Sa particularité est de permettre la réalisation des extractions à de hautes températures, le solvant étant maintenu à l'état liquide par application d'une pression dans la cellule d'extraction. Une température d'extraction élevée permet de favoriser l'extraction grâce à une augmentation de la solubilité des composés dans le solvant, une baisse de la viscosité de celui-ci, une élévation des coefficients de diffusion, et une meilleure désorption des composés fixés sur la matrice. Cette technique permet donc d'obtenir des rendements de récupération similaires, voire supérieurs dans certains cas, à ceux obtenus par les autres méthodes d'extraction, en des temps relativement courts (30 min en moyenne). En outre, l'ajout d'un adsorbant à la matrice dans la cellule d'extraction permet généralement de réaliser une purification simultanément à l'extraction (i.e. purification *in situ*).

XVIII.2 Mise en œuvre

XVIII.2.1 Appareillage

L'extraction est effectuée à l'aide d'un système d'extraction accélérée par solvant ASE 100 (Dionex). La **Figure XVIII.1** montre le système utilisé, ainsi que son schéma de principe.

La cellule d'extraction est dans un premier temps remplie par le solvant d'extraction. Le four est alors porté à la température d'extraction souhaitée, et une période de pré-chauffage (*pre-heat*) est alors nécessaire pour permettre au solvant contenu dans la cellule d'être chauffé, la pression étant maintenue afin que celui-ci reste à l'état liquide. Ensuite, l'extraction proprement dite est réalisée en mode statique. Puis, une purge de la cellule avec un volume donné de solvant (*flush volume*) est réalisée pour éviter les pertes, l'extrait étant recueilli dans un récipient de collection. Elle est suivie d'une purge à l'azote pendant un temps donné (*purge time*) pour récupérer le solvant résiduel qui subsiste dans la cellule. De plus, il est

possible de faire plusieurs cycles sur le même échantillon, et de recueillir les extraits obtenus dans le même récipient.

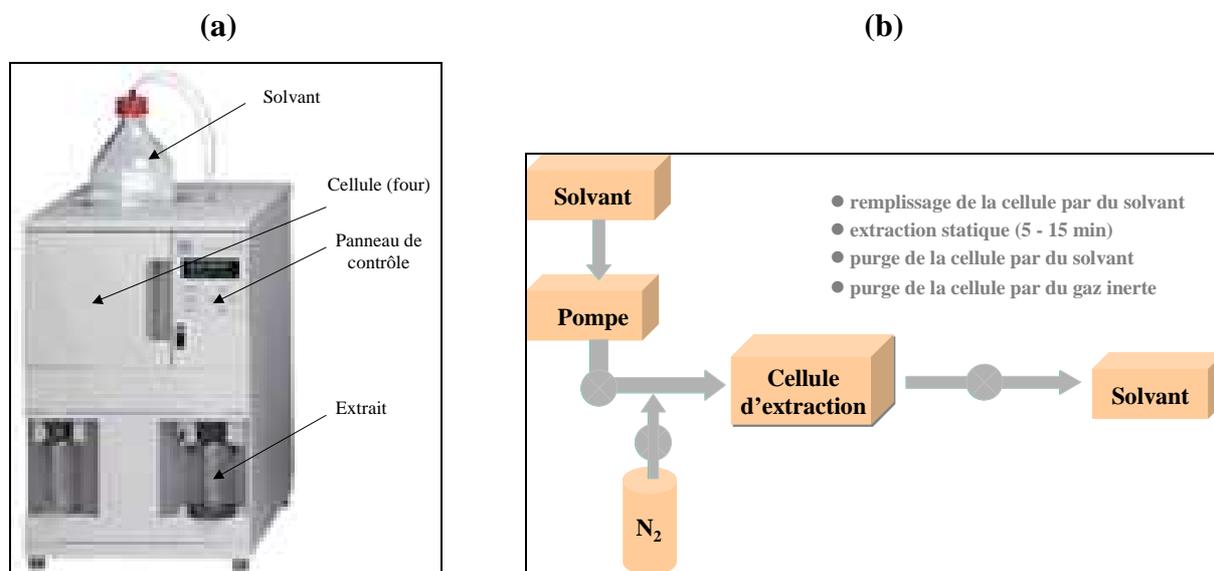


Figure XVIII.1 : (a) Extracteur ASE 100 ; (b) Schéma de principe du fonctionnement de l'ASE.

Les paramètres influents avec un tel système sont donc : la température et la durée d'extraction statique, la nature du solvant d'extraction, la pression, le volume de solvant utilisé pour la purge, la durée de purge à l'azote, et le nombre de cycles.

XVIII.2.2 Remplissage de la cellule

La préparation des cellules d'extraction consiste en une série d'étapes (voir **Figure XVIII.2**).

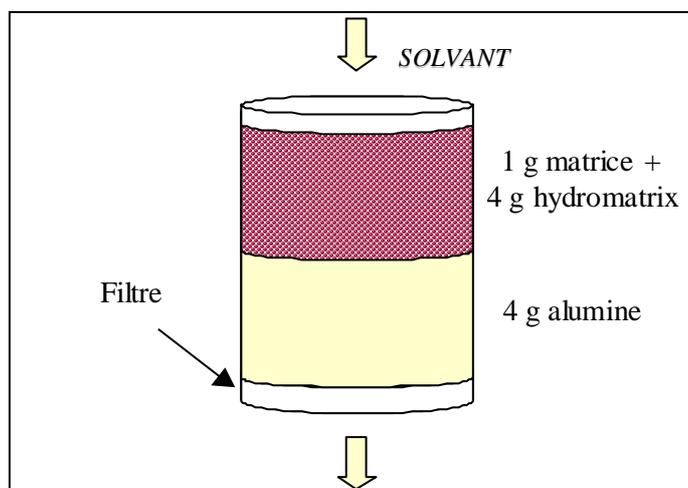


Figure XVIII.2 : Schéma illustrant le remplissage d'une cellule d'extraction.

Tout d'abord, au fond de la cellule, un filtre en fibre de verre est déposé afin d'empêcher le bouchage du système par les particules. Une couche d'alumine (4 g) est ensuite versée dans la cellule, afin de permettre une purification *in situ* de l'extrait, cet adsorbant permettant de retenir entre autres des composés polaires co-extraits. Puis, l'échantillon de matrice sèche (1 g), préalablement mélangé à de l'hydromatrix (4 g) (Varian) dans un bécher, est rajouté dans la cellule. L'hydromatrix est souvent utilisé comme agent desséchant et/ou dispersant.

XVIII.2.3 Extraction

Le solvant d'extraction est un mélange hexane/acétone 50/50 (v/v). Le temps de pré-chauffage (5 min) et la pression 140 bar sont fixés par l'appareil. Après différents essais, nous avons fixé les paramètres influençant l'extraction comme suit : température = 120°C, durée d'extraction statique = 5 min, volume de purge au solvant = 6,8 mL (flush = 20% sur des cellules de 34 mL), temps de purge à l'azote = 100 s, et nombre de cycles = 2.

XVIII.2.4 Concentration des extraits

Les extraits obtenus sont ensuite concentrés à l'évaporateur rotatif jusqu'à 2 mL environ, puis repris avec 2 x 5 mL d'hexane, avant d'être évaporés à sec sous courant d'azote pour être repris avec un solvant compatible avec la phase mobile du système HPLC (1 ou 2 mL d'acétonitrile selon les cas).

ANNEXE XIX :

Analyse par HPLC-DAD des phases aqueuses des suspensions de boue, sol et sédiment

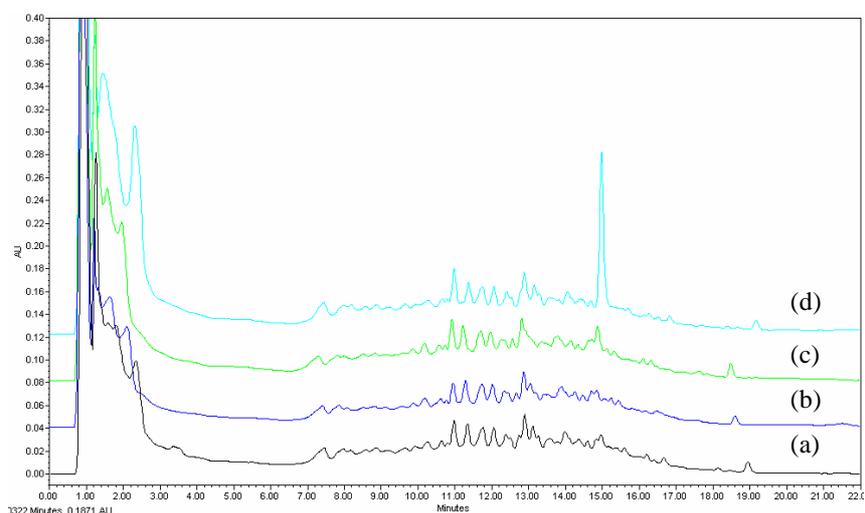


Figure XIX.1 : Comparaison des chromatogrammes obtenus après analyse de la phase aqueuse en présence de Brij-35 $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (pH 3) avec et sans ajout de réactif de Fenton, après 5 jours d'agitation.

- (a) Sans ajout de réactif de Fenton
- (b) $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; ajout du réactif de Fenton après 3 jours d'agitation
- (c) $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,3 \text{ mol.L}^{-1}$; ajout du réactif de Fenton après 3 jours d'agitation
- (d) $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,3 \text{ mol.L}^{-1}$; ajout du réactif de Fenton après 3 h d'agitation

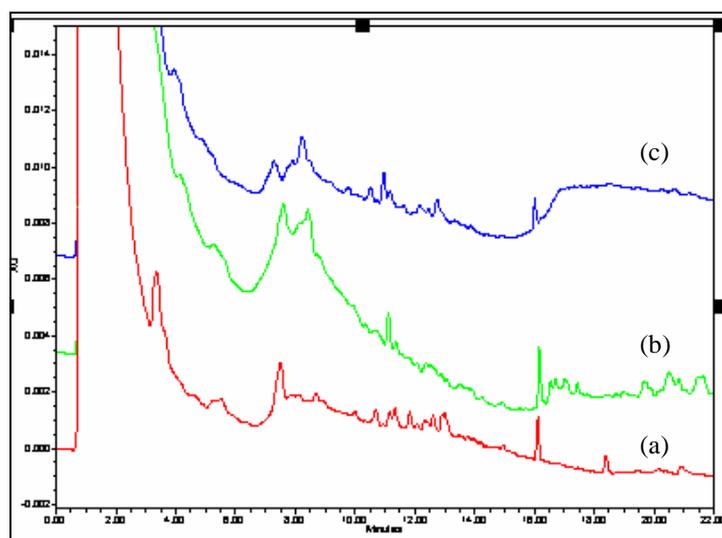


Figure XIX.2 : Comparaison des chromatogrammes obtenus après analyse de la phase aqueuse des suspensions de boue (sans modification du pH), avec et sans ajout du réactif de Fenton, après 24 h d'agitation ($[\text{Fe}^{2+}]_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 4,9 \text{ mol.L}^{-1}$).

- (a) Sans ajout du réactif de Fenton (boue non dopée)
- (b) Application du réactif de Fenton à la boue dopée
- (c) Application du réactif de Fenton à la boue non dopée

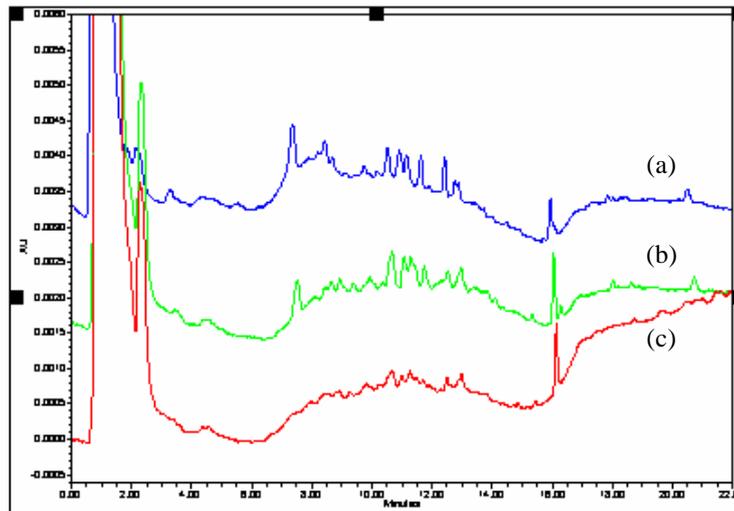


Figure XIX.3 : Comparaison des chromatogrammes obtenus après analyse de la phase aqueuse des suspensions de sol (sans modification du pH), avec et sans ajout du réactif de Fenton, après 24 h d'agitation ($[\text{Fe}^{2+}]_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 4,9 \text{ mol.L}^{-1}$).

- (a) Sans ajout du réactif de Fenton (sol non dopé)
- (b) Application du réactif de Fenton au sol non dopé
- (c) Application du réactif de Fenton au sol dopé

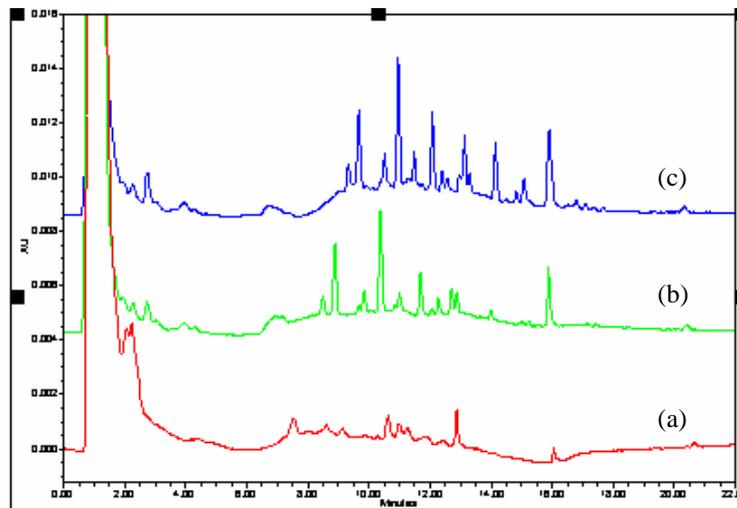


Figure XIX.4 : Comparaison des chromatogrammes obtenus après analyse de la phase aqueuse des suspensions de sédiment (sans modification du pH), avec et sans ajout du réactif de Fenton, après 24 h d'agitation ($[\text{Fe}^{2+}]_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 4,9 \text{ mol.L}^{-1}$).

- (a) Sans ajout du réactif de Fenton (sédiment non dopé)
- (b) Application du réactif de Fenton au sédiment non dopé
- (c) Application du réactif de Fenton au sédiment dopé