



Département de Génie des Procédés et Environnement

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie des Procédés et Environnement

**Traitement combiné d'un sol pollué par les
hydrocarbures pétroliers : Optimisation et Approche
de modélisation du procédé**

Réalisé par :

Melle. Nesrine SEKHANE

Présenté(e) et soutenue publiquement le (22/06/2025)

Composition du Jury :

Président	Mr. Abdelkader NAMANE	Professeur	ENP
Promotrice	Mme. Hadjer OURIACHE,	MCB	USDB 1
Co-promotrice	Mme. Jazia ARRAR,	Professeur	ENP
Examinatrice	Mme. Imane LAKEHAL,	MCA	UnivAlger 1
Invité	Mme. Djamila LOUNICI	Ingénieur	Naftal

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



Département de Génie des Procédés et Environnement

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie des Procédés et Environnement

**Traitement combiné d'un sol pollué par les
hydrocarbures pétroliers : Optimisation et
Approche de modélisation du procédé**

Réalisé par :

Melle. Nesrine SEKHANE

Présenté(e) et soutenue publiquement le (22/06/2025)

Composition du Jury :

Président	Mr. Abdelkader NAMANE	Professeur	ENP
Promotrice	Mme. Hadjer OURIACHE,	MCB	Univ.Blida 1
Co-promotrice	Mme. Jazia ARRAR,	Professeur	ENP
Examinatrice	Mme. Imane LAKEHAL,	MCA	Univ.Alger 1
Invité	Mme. Djamila LOUNICI	Ingénieur	Naftal

ملخص

يهدف هذا العمل إلى نمذجة عملية معالجة مزدوجة للتربة الملوثة بالهيدروكربونات البترولية، تعتمد على الجمع بين الأكسدة المتقدمة من نوع فنتون الشبيه والتحفيز الحيوي الميكروبي. تم اعتماد مخطط تجريبي عاملي كامل بثلاثة عوامل (تركيز H_2O_2 ، نسبة الأزوت/الفوسفور (N/P) وكمية الحديد المضافة) لدراسة تأثيرها على ثلاث متغيرات استجابة: تفكك الهيدروكربونات الكلية (TPH)، معدل التحلل الحيوي البيولوجي والكتلة الحيوية الميكروبية.

أظهرت النتائج أداءً ملحوظاً، حيث بلغ الحد الأقصى لتحلل الهيدروكربونات 92 %، بينما سجل التحلل الحيوي الفعال نسبة 53 %، ووصلت الكتلة الحيوية الميكروبية إلى $10^6 \times 34$ وحدة تكوين مستعمرات/غرام من التربة الجافة. وقد تحققت هذه النتائج في ظل ظروف مثلى تمثلت في تركيز H_2O_2 قدره 3 مول/كغ من التربة الجافة، ونسبة P/N تساوي 1/10، وبدون إضافة خارجية للحديد، باستثناء حالة التحلل الحيوي التي تطلبت جرعة من الحديد قدرها 0.3 مول/كغ من التربة الجافة. لقد أظهرت المقاربة المتكاملة فعالية الدمج بين الأكسدة الكيميائية والنشاط البيولوجي، مما أبرز الدور التحفيزي للحديد الطبيعي. وتعدّ هذه العملية استراتيجية فعالة ومستدامة لإعادة تأهيل التربة الملوثة.

الكلمات المفتاحية: التربة الملوثة، فنتون الشبيه، التنشيط الحيوي، الهيدروكربونات، التحلل، التحلل الحيوي، الكتلة الحيوية، المخطط التجريبي العاملي الكامل.

Abstract

This study aims to model a combined treatment process for petroleum hydrocarbons-contaminated soils, involving Fenton-like oxidation and microbial biostimulation. A full factorial design with three factors (H_2O_2 concentration, N/P ratio, and iron dose) was implemented to assess their influence on three responses: TPH degradation, biodegradation, and microbial biomass.

The results demonstrated remarkable performances, with a maximum hydrocarbon degradation rate of 92%, an effective biodegradation rate of 53%, and microbial biomass reaching 34×10^6 CFU/g of dry soil. These results were obtained under optimal conditions corresponding to an H_2O_2 concentration of 3 mol/kg of dry soil, an N/P ratio of 10/1, and no external iron addition, except for biodegradation, which required a dose of 0.3 mol/kg of dry soil.

The integrated approach demonstrated the effectiveness of combining chemical oxidation with biological activity, highlighting the catalytic role of naturally occurring iron. This process appears to be efficient, and sustainable strategy for the remediation of contaminated soils.

Keywords: Contaminated soils, Fenton-like, Biostimulation, Hydrocarbons, Degradation, Biodegradation, Biomass, Full factorial design.

Résumé

Ce travail vise à modéliser un procédé combiné de traitement des sols pollués par les hydrocarbures pétroliers, associant une oxydation Fenton-like à une biostimulation microbienne. Un plan factoriel complet à trois facteurs (H_2O_2 , rapport N/P, dose de fer) a été utilisé pour étudier leur influence sur trois réponses : la dégradation des TPHs, la biodégradation et la biomasse microbienne.

Les résultats obtenus ont révélé des performances remarquables, avec une dégradation maximale des hydrocarbures atteignant 92 %, une biodégradation effective de 53 %, et une biomasse microbienne de 34×10^6 UFC/g de sol sec. Ces performances ont été obtenues dans des conditions optimales correspondant à une concentration en H_2O_2 de 3 mol/kg de sol sec, un rapport N/P de 10/1, et sans ajout externe de fer, sauf dans le cas de la biodégradation, pour laquelle une dose de 0,3 mol/kg de sol sec a été nécessaire.

L'approche intégrée a montré l'efficacité du couplage entre oxydation chimique et activité biologique, mettant en valeur le rôle catalytique du fer naturel. Ce procédé apparaît comme une stratégie efficace et durable pour la réhabilitation des sols pollués.

Mots clés : Sols contaminés, Fenton-like , Biostimulation, Hydrocarbures, Dégradation , Biodégradation, Biomasse, plan factoriel complet.

Remerciements

Louange à Allah, le Tout-Puissant, pour m'avoir accordé la patience, la force et la détermination nécessaires à l'aboutissement de ce travail.

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à **Mme Ouriache Hadjer**, mon encadrante, pour son accompagnement rigoureux, ses conseils avisés et son soutien constant tout au long de ce projet.*

*Mes remerciements les plus sincères vont à **Mme Arrar Jazia**, ma co-encadrante, pour sa disponibilité, son écoute bienveillante et son expertise technique, qui ont grandement enrichi cette étude.*

*J'adresse aussi toute ma reconnaissance à **Mme Lounici** pour son suivi attentif et son soutien précieux tout au long de ce travail.*

*Je remercie chaleureusement **la société Naftal d'Alger** pour m'avoir accueillie avec bienveillance et pour m'avoir fourni les données et ressources indispensables à la réalisation de ce mémoire.*

*Je tiens à exprimer toute ma gratitude aux **membres du jury**, qui nous font l'honneur de consacrer de leur temps et de leur expertise pour évaluer ce travail. Leur considération est un véritable privilège.*

Enfin, mes pensées reconnaissantes vont à toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la concrétisation de ce travail, par un soutien moral, technique ou scientifique.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

À mes chers parents, pour leur amour inconditionnel, leurs prières silencieuses et leurs sacrifices constants. Que Dieu vous préserve.

À mes sœurs Rima et Ibtissem, pour leur soutien et leur présence irremplaçable dans ma vie.

À Chahd et Nadjm Eddine Ayoub, mes adorables petits, enfants de ma sœur Rima, qui ont illuminé mes journées de leur innocence et de leur affection.

Que ce travail soit une source de fierté pour vous tous.

Table des matières

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....	10
Chapitre 01 : Revue Bibliographique	13
1 Pollution des sols	15
1.1 Pollution du sol par les hydrocarbures pétroliers	15
2 Les hydrocarbures	17
2.1 Classification des hydrocarbures	17
2.2 Devenir des hydrocarbures pétroliers dans le sol	21
2.3 La biodégradation des hydrocarbures pétroliers.....	21
2.4 Les effets toxicologiques des principales familles des hydrocarbures	21
3 Procédés de Traitement des sols pollués.....	23
3.1 Les méthodes de traitement biologiques	25
3.1.1 Les différents traitements biologiques	26
4 Généralités sur les Procédés d'oxydation avancés.....	29
4.1 Le procédé d'oxydation Fenton	29
4.2 Le procédé Fenton conventionnel.....	29
4.3 Le procédé Fenton modifié.....	30
4.4 Le procédé photo-Fenton.....	31
4.5 Le procédé Fenton-like	32
4.6 Le traitement combiné (Fenton & Biologique)	32
5 Le plan d'expérience.....	36
Chapitre 02 : Matériel et Méthodes.....	38
1 Objectif de travail	39
2 Matériels et méthodes	39
2.1 Le sol	39
2.2 Caractérisation du sol	39
2.2.1 Potentiel hydrogène.....	39
2.2.2 L'humidité	39
2.2.3 Matière organique	40
2.2.4 Dosage du fer	40
2.2.5 L'extraction des TPHs.....	40
2.3 Protocole expérimental des systèmes de traitement du sol.....	41
2.4 Caractérisation biologique du sol	41
Chapitre 03 : Résultats & Discussion.....	42
1 Caractérisation physico-chimique et biologique du Sol	44

2	La conception du plan factoriel du traitement combiné Fenton-like/Biostimulation	49
2.1	La régression du modèle et tests statistiques	48
2.2	Effets moyens des facteurs principaux	53
2.3	Effets moyens des facteurs et des interactions	54
	Conclusion générale	63
	Références bibliographiques	65
	Annexes	73

Liste des abréviations

TPHs : Total PetroleumHydrocarbons (Hydrocarbures Pétroliers Totaux)

Fe : Fer

H₂O₂ : Peroxyde d'hydrogène

N/P : Rapport molaire azote/phosphore

EDTA : Acide ÉthylèneDiamineTétraAcétique

UFC : Unité Formant Colonie

ANOVA : Analyse de la Variance

POA : Procédés d'Oxydation Avancée

BTEX : Benzène, Toluène, Éthylbenzène, Xylènes

HAPs : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

SOM : Soil Organic Matter (Matière Organique du Sol)

PCDD : Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (dibenzo-p-dioxines polychlorées)

PCDF : Polychlorinated dibenzofurans (dibenzofuranes polychlorés)

PBDE : Polybrominated diphenyl ethers (éthers diphényliques polybromés)

Liste des figures

Figure 1 : Graphique des réponses observées (expérimentales) en fonction des réponses prévue, A : Y ₁ , B : Y ₂ et C : Y ₃	49
Figure 2 : La valeur de t _{-crit} extraite de la table de Student.....	49
Figure 3 : Diagramme de Pareto Chart Y ₁	51
Figure 4 : Diagramme de Pareto Chart Y ₂	51
Figure 5 : Diagramme de Pareto Chart Y ₃	51
Figure 6 : La valeur de F _{-crit} extraite de la table de Fisher	52
Figure 7 : L'influence des facteurs étudiés sur chaque réponse, A : Y ₁ , B : Y ₂ , C : Y ₃	54
Figure 8 : Les effets d'interaction sur l'efficacité de dégradation des TPHs (réponse Y ₁).....	56
Figure 9 : Les effets d'interaction sur l'efficacité de dégradation des TPHs (réponse Y ₂).....	57
Figure 10 : Les effets d'interaction sur l'efficacité de dégradation des TPHs (réponse Y ₃)....	59
Figure 11 : Fonction de désirabilité pour la réponse Y ₁	62
Figure 12 : Fonction de désirabilité pour la réponse Y ₂	62
Figure 13 : Fonction de désirabilité pour la réponse Y ₃	62
Figure 14 : Courbe d'étalonnage des Nitrites	79
Figure 15 : Courbe d'étalonnage de Nitrates	80
Figure 16 : Courbe d'étalonnage de l'Azote ammoniacal	81
Figure 17 : Courbe d'étalonnage du phosphore	82

Liste des tableaux

Tableau 1 Effets toxicologiques des principales familles d'hydrocarbures pétroliers.....	21
Tableau 2 : synthèse comparative des principales technologies de traitement des sols contaminés par les hydrocarbures pétroliers	23
Tableau 3 : Les différents types de traitement biologique des sols pollués par les hydrocarbures pétroliers.....	26
Tableau 4 : Paramètres physico-chimiques et microbiologiques du sol contaminé	44
Tableau 5 : Facteurs et niveaux codés de la conception de l'expérience.....	49
Tableau 6 : Les résultats expérimentaux du rendement de plan factoriel complet 2^3	48
Tableau 7 : L'analyse des coefficients du modèle de la réponse Y_1	50
Tableau 8 : L'analyse des coefficients du modèle de la réponse Y_2	50
Tableau 9 : L'analyse des coefficients du modèle de la réponse Y_3	50
Tableau 10 : Analyses de la variance ANOVA pour la réponse Y_1	53
Tableau 11 : Analyses de la variance ANOVA pour la réponse Y_2	53
Tableau 12 : Analyses de la variance ANOVA pour la réponse Y_3	53

Introduction générale

La contamination des sols par les hydrocarbures pétroliers représente un enjeu environnemental majeur à l'échelle mondiale, affectant non seulement les pays producteurs et consommateurs, mais également ceux exposés aux activités de transport, de stockage ou à diverses opérations industrielles liées aux hydrocarbures. Ces composés organiques, issus des activités d'exploration, de transport, de raffinage ainsi que des usages industriels et domestiques, présentent une forte persistance dans l'environnement, une toxicité significative et une capacité élevée de bioaccumulation [1]. Leur accumulation dans les sols altère gravement les fonctions écologiques, agricoles et hydrologiques, compromettant ainsi la stabilité des écosystèmes et représentant un risque substantiel pour la santé humaine [2].

Face à cette problématique, diverses stratégies de remédiation ont été développées. Parmi elles, les procédés biologiques, tels que la biostimulation, et les procédés d'oxydation avancée, à l'instar du procédé Fenton-like, se distinguent par leur efficacité potentielle et leur intérêt écologique. Toutefois, chaque approche présente des limites intrinsèques : la biostimulation reste tributaire de la disponibilité des nutriments et de la résilience des communautés microbiennes, tandis que l'oxydation chimique peut entraîner la formation de sous-produits secondaires indésirables, susceptibles d'affecter la biodiversité microbienne et la qualité du sol.

Dans cette perspective, l'intégration des deux approches au sein d'un procédé hybride constitue une voie prometteuse, permettant de tirer parti de la complémentarité de leurs mécanismes respectifs. Le présent travail s'inscrit dans cette démarche et propose une stratégie innovante de remédiation couplant l'oxydation avancée de type Fenton-like à la biostimulation microbienne. Cette approche a été évaluée expérimentalement à travers l'application d'un plan factoriel complet à trois facteurs, la concentration en peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), le rapport molaire azote/phosphore (N/P) et la teneur en fer, afin d'étudier leur influence conjointe sur trois variables de réponse majeures : la biomasse microbienne, le taux de dégradation totale des hydrocarbures (TPHs) et le taux de biodégradation effective.

L'objectif de cette étude est d'identifier, via une optimisation multi-réponses, les conditions opératoires optimales permettant de maximiser l'efficacité globale du procédé. Cette optimisation a été conduite à l'aide d'une analyse de la variance (ANOVA) et d'une modélisation statistique par régression polynomiale. Les essais ont été réalisés sur un sol réellement contaminé, prélevé d'un site historique de stockage d'hydrocarbures, conférant à cette étude une portée appliquée et réaliste.

Afin de présenter de manière structurée les travaux réalisés, ce mémoire est organisé en quatre parties :

- une introduction générale ;
- une section dédiée aux matériaux et méthodes décrivant le protocole expérimental mis en œuvre ;
- une discussion des résultats obtenus ;
- et enfin, une conclusion générale.

Chapitre 01 : Revue Bibliographique

1/ Pollutions des sols

1 Pollution des sols

Dans le cadre de la recherche continue de stratégies avancées de raffinage et de traitement du pétrole, ces procédés, bien qu'essentiels au développement énergétique et industriel, engendrent malheureusement des impacts environnementaux significatifs. L'un des plus préoccupants est la pollution des sols qui résulte majoritairement d'activités humaines, qu'elles soient de manière délibérée (exploitation minière, combustion des énergies fossiles, agriculture intensive, etc.), ou accidentelles (fuites, inondations, accidents nucléaires).

Il est important de distinguer la pollution locale, souvent associée à des sources ponctuelles (sites industriels, décharges...), de la pollution diffuse, liée à des émissions continues sur de vastes surfaces (agriculture intensive, transport atmosphérique à longue distance) [1].

Cette diversité des sources se reflète dans la grande variété des contaminants présents dans les sols. On distingue généralement deux grandes catégories de polluants : inorganiques et organiques.

➤ Les polluants inorganiques incluent les métaux (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn...), les métalloïdes¹ (As, Sb), les non-métaux (Se), les actinoïdes² (U), et les halogènes (I, F) [2]. Certains sont des oligo-éléments essentiels en faibles concentrations (Cu, Zn, Mn), mais deviennent toxiques à fortes doses, tandis que d'autres sont toxiques même à très faibles concentrations (Hg, As, Tl). Ces éléments sont désignés sous le terme Éléments Potentiellement Toxiques (EPT) [3]. Il faut également mentionner les radionucléides³ (¹³⁷Cs, ¹³¹I, ²²²Rn), d'origine naturelle ou anthropique [4].

➤ Les polluants organiques, quant à eux, regroupent une grande variété de composés contenant du carbone, tels que les pesticides, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les polychlorobiphényles (PCB), les dioxines (PCDD), les furanes (PCDF), les retardateurs de flamme bromés (PBDE), les tensioactifs, ou encore certains médicaments. Chaque groupe peut comprendre plusieurs dizaines voire des centaines de composés (par exemple, les PCB comptent 209 congénères), aux propriétés diverses (solubilité, volatilité, stabilité) qui influencent leur toxicité et leur comportement environnemental [5].

¹**Les métalloïdes (semi-métaux) :** Ce sont des éléments chimiques qui possèdent des **propriétés intermédiaires** entre celles des **métaux** et des **non-métaux**.

²**Les actinoïdes :** Ce sont une série de 15 éléments chimiques du tableau périodique, allant de l'actinium (Ac, Z=89) au lawrencium (Lr, Z=103). Ils se trouvent tous dans la période 7 et dans le bloc f.

³**Les radionucléides :** isotopes instables émettant des radiations, dont certains proviennent d'activités humaines telles que la production d'énergie nucléaire, avec des incidents notoires comme celui de Tchernobyl en 1986 [4].

Parmi les différentes formes de pollution des sols, celle causée par les Hydrocarbures Pétroliers (HPs) est particulièrement préoccupante. En effet, plus de 90 % de la charge environnementale en HPs est retrouvée dans les sols, qui agissent alors comme de véritables réservoirs [6]. Cette accumulation peut altérer les propriétés physico-chimiques du sol, perturber la vie microbienne, et représenter un risque pour la santé humaine via la chaîne alimentaire [6].

Dans ce contexte, il est donc crucial d'étudier spécifiquement la contamination des sols par les HPs, afin d'en évaluer les impacts et de développer des stratégies de gestion et de remédiation adaptées.

1.1 Pollution du sol par les hydrocarbures pétroliers

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), issus majoritairement du pétrole brut et de ses dérivés, constituent une catégorie préoccupante de polluants organiques persistants dans les sols. Leur présence résulte principalement de dépôts atmosphériques (secs et humides), de déversements accidentels de pétrole ou encore des émissions de gaz d'échappement. Une fois dans l'environnement terrestre, ces composés lipophiles se fixent préférentiellement sur la matière organique du sol, ce qui ralentit leur biodégradation et favorise leur accumulation [7]. En raison de leur toxicité, leur persistance et leur potentiel de bioaccumulation, les HAP présentent un risque significatif pour la santé humaine, notamment par leur transfert à travers les chaînes trophiques [8].

Lors de déversements pétroliers terrestres, les hydrocarbures créent une barrière physique empêchant l'infiltration de l'eau, ce qui entraîne l'asphyxie des racines et la destruction de la végétation, affectant fortement les terres agricoles et les écosystèmes naturels [9]. Une priorité environnementale est donc d'empêcher la migration de ces contaminants vers les eaux souterraines et les cours d'eau, tout en favorisant une remise en état rapide des sols pollués. Le recyclage des huiles usagées, souvent mal géré, joue également un rôle essentiel dans la prévention de cette pollution. Il est reconnu que ces huiles ne doivent jamais être déversées dans les réseaux d'égouts en raison de leur impact environnemental sévère [10].

Les stratégies classiques de gestion incluent l'excavation mécanique des sols contaminés, l'utilisation de digues et de tranchées pour contenir la pollution, et, de plus en plus, l'application de techniques de remédiation in situ, comme la bioremédiation ou l'oxydation avancée, afin de limiter la propagation des hydrocarbures et restaurer la qualité des sols [11].

2/ Les hydrocarbures

2 Les hydrocarbures

Les hydrocarbures, composés exclusivement de carbone et d'hydrogène, représentent l'une des classes de composés organiques les plus omniprésentes dans la biosphère et la géosphère. Ils peuvent être produits naturellement par des processus biosynthétiques au sein des organismes vivants, ou générés par la transformation thermique de la matière organique d'origine biogénique au cours de millions d'années, conduisant à la formation des combustibles fossiles [12]. L'exploitation massive de ces ressources fossiles a été un moteur fondamental de la révolution industrielle, et continue de jouer un rôle central dans les systèmes énergétiques contemporains malgré les enjeux environnementaux associés [13].

Le terme *hydrocarbures pétroliers totaux* (*Total PetroleumHydrocarbons*, TPHs) désigne un ensemble complexe de plusieurs centaines de composés présents dans le pétrole brut, incluant aussi bien les fractions volatiles que semi-volatiles. Les TPHs englobent des hydrocarbures saturés (alcanes, cycloalcanes), des hydrocarbures aromatiques (y compris les HAPs), ainsi que divers composés extractibles, souvent classés selon leur gamme de poids moléculaire ou leur comportement physico-chimique [14,15]. Cette complexité rend leur évaluation environnementale et toxicologique particulièrement difficile, d'autant plus qu'ils peuvent varier significativement en fonction de la source pétrolière et des conditions de transformation.

2.1 Classification des hydrocarbures

Les hydrocarbures pétroliers (PHs) sont des composés organiques dérivés du pétrole brut, constitués presque exclusivement de carbone (C) et d'hydrogène (H). Ils ne forment pas un ensemble homogène, mais plutôt un continuum chimique couvrant une vaste gamme de poids moléculaires, selon la nature et la structure des hydrocarbures individuels. Les carburants tels que l'essence, le diesel et d'autres produits pétroliers raffinés contiennent ainsi plusieurs centaines à milliers de composés distincts appartenant à cette catégorie [15].

Sur le plan structural, les PHs peuvent être classés en quatre grandes familles chimiques [6] :

➤ **Les alcanes (ou paraffines)** : Ce sont des hydrocarbures saturés aliphatiques, formés de chaînes linéaires ou ramifiées où chaque atome de carbone est lié par des liaisons simples à d'autres atomes de carbone ou d'hydrogène. Des exemples courants incluent l'hexane, l'heptane, l'octane et le décane ;

➤ **Les cycloalcanes (ou naphènes)** : Également saturés, ces composés se distinguent par leur structure cyclique. Ils sont présents sous forme de cycles simples ou substitués, tels que le méthylcyclopentane ou l'éthylcyclohexane ;

➤ **Les alcènes (ou oléfines)** : Ce groupe regroupe des hydrocarbures insaturés aliphatiques, caractérisés par la présence d'au moins une double liaison covalente entre deux atomes de carbone. Les oléfines, telles que l'éthène (éthylène) et le propène (propylène), sont généralement moins stables que les alcanes ;

➤ **Les arènes (ou hydrocarbures aromatiques)** : Ils sont définis par la présence d'un ou plusieurs cycles aromatiques, typiquement de type benzénique. Parmi les composés les plus notables figurent le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes, regroupés sous l'acronyme BTEX. Lorsque ces structures aromatiques comprennent plusieurs cycles condensés, on parle d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs), comme le phénanthrène ou le pyrène [7].

Cette diversité structurelle confère aux PHs des propriétés physico-chimiques et des comportements environnementaux très variés, influençant leur mobilité, leur persistance et leur toxicité dans les milieux contaminés.

2.2 Devenir des hydrocarbures pétroliers dans le sol

Lorsqu'ils sont introduits dans les sols, les hydrocarbures pétroliers subissent un ensemble de processus physico-chimiques et biologiques qui déterminent leur persistance, leur mobilité et leur toxicité dans l'environnement. Ces processus incluent principalement la volatilisation, la dissolution, l'adsorption, la diffusion, l'oxydation chimique, la photodégradation et la biodégradation [16,17].

Les hydrocarbures à chaîne courte, notamment les composés aliphatiques légers, peuvent se volatiliser rapidement, surtout en surface, tandis que les composés plus lourds, tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), tendent à s'adsorber fortement sur les particules du sol riches en matière organique [18]. Cette adsorption diminue leur disponibilité pour les micro-organismes mais peut aussi ralentir leur migration vers les eaux souterraines.

La dissolution dans l'eau interstitielle peut entraîner la migration verticale des composés solubles, favorisant leur lessivage et potentiellement leur dispersion vers les nappes phréatiques [19]. Toutefois, leur biodisponibilité et leur comportement sont largement influencés par des facteurs tels que la granulométrie du sol, la teneur en eau, le pH, la température et la structure microbienne du milieu [20].

Il est également observé que la contamination hydrocarbonée entraîne des altérations significatives de la microflore du sol, notamment une réduction de la diversité microbienne générale et une prolifération d'espèces spécialisées capables de tolérer ou de dégrader les hydrocarbures [21,22].

Ainsi, le devenir des hydrocarbures dans le sol est une dynamique complexe, dépendante à la fois de leurs propriétés intrinsèques et des conditions environnementales.

2.3 La biodégradation des hydrocarbures pétroliers

La biodégradation est l'un des mécanismes naturels les plus efficaces pour l'élimination des hydrocarbures pétroliers dans l'environnement. Elle repose sur l'activité de micro-organismes principalement des bactéries, des champignons et certaines algues capables d'utiliser les hydrocarbures comme source de carbone et d'énergie. Ce processus est influencé par plusieurs facteurs environnementaux, notamment la nature des hydrocarbures, les caractéristiques du sol, la température, le pH, la teneur en oxygène et en nutriments [23, 24].

Parmi les bactéries hydrocarbonoclastes les plus étudiées figurent des genres tels que *Pseudomonas*, *Rhodococcus*, *Alcanivorax*, *Acinetobacter*, *Bacillus*, et *Mycobacterium*, qui possèdent des enzymes spécifiques comme les monooxygénases et les dioxygénases, capables d'initier l'oxydation des composés pétroliers [16, 22]. Ces enzymes transforment les hydrocarbures en composés plus simples, souvent plus hydrophiles, facilitant leur métabolisme ultérieur.

La biodégradation peut se faire en conditions aérobies ou anaérobies, bien que les premières soient généralement plus rapides et plus efficaces. En présence d'oxygène, les hydrocarbures sont oxydés en acides gras, puis en dioxyde de carbone et en eau. En absence d'oxygène, d'autres accepteurs d'électrons comme les nitrates, les sulfates ou le fer(III) peuvent être utilisés par certains micro-organismes, mais le taux de biodégradation est généralement plus lent [25].

2.4 Les effets toxicologiques des principales familles des hydrocarbures

Les hydrocarbures pétroliers constituent un ensemble hétérogène de composés dont les effets toxicologiques varient en fonction de leur structure chimique, leur solubilité, leur volatilité et leur persistance dans l'environnement. La compréhension de ces effets est essentielle pour évaluer les risques sanitaires et écotoxicologiques associés à la contamination des milieux naturels. **Le tableau 1** présente une synthèse des principales familles

d'hydrocarbures, accompagnée de quelques exemples représentatifs et de leurs effets toxiques les plus couramment observés.

Tableau 1 Effets toxicologiques des principales familles d'hydrocarbures pétroliers

Familles d'hydrocarbures	Exemples de composés	Effets toxicologiques principaux	Références bibliographiques
Alcanes (paraffines)	Hexane, Heptane, Décane	Irritations cutanées et respiratoires, effets narcotiques à fortes doses	[26]
Cycloalcanes (naphthènes)	Méthylcyclopentane, Éthylcyclohexane	Irritations, effets narcotiques modérés, faible bioaccumulation	[26]
Alcènes (oléfines)	Éthène, Propène	Réactivité élevée, formation de composés toxiques secondaires, hépatotoxicité	[27]
Aromatiques monocycliques (BTEX)	Benzène, Toluène, Éthylbenzène, Xylènes	Benzène : cancérigène (leucémies), autres : neurotoxiques, hépatotoxiques, irritations respiratoires	[26,27]
Aromatiques polycycliques (HAPs)	Benzo[a]pyrène, Phénanthrène, Pyrène	Cancérigènes, mutagènes, génotoxiques, perturbateurs endocriniens, très persistants	[28]

3/ Procédés de Traitement des sols pollués

3 Procédés de Traitement des sols pollués

La contamination des sols par les hydrocarbures pétroliers constitue une problématique environnementale majeure, en particulier dans les zones à forte activité pétrolière. Ces polluants, en raison de leur toxicité, de leur persistance dans l'environnement et de leur potentiel de bioaccumulation, compromettent non seulement la qualité des sols mais aussi la santé des écosystèmes et des populations. Face à cette problématique, divers procédés de traitement ont été développés afin de restaurer les sols contaminés. Ces technologies varient selon leur principe de fonctionnement (biologique, chimique ou physique), leur mode d'application (in situ ou ex situ), leur efficacité, leur coût, ainsi que leur impact sur l'environnement. Le choix d'un procédé adapté dépend de plusieurs facteurs, notamment la nature et la concentration des hydrocarbures, les caractéristiques physico-chimiques du sol, les conditions climatiques, ainsi que les contraintes économiques et réglementaires locales. Dans le contexte algérien, marqué par une diversité pédologique et climatique, l'adaptation des technologies de dépollution revêt une importance particulière [29].

Tableau 2 présente une synthèse comparative des principales technologies de traitement des sols contaminés par les hydrocarbures pétroliers. Il met en évidence les principes, les avantages, les limitations, ainsi que leur pertinence pour les conditions pédoclimatiques algériennes.

Tableau 2 : synthèse comparative des principales technologies de traitement des sols contaminés par les hydrocarbures pétroliers

Procédé	Type	Principe	Avantages	Limites	Adaptabilité aux sols algériens
Biopiles [30]	Ex situ	Aération forcée de tas de sol, addition de nutriments et micro-organismes	Bonne efficacité, conditions contrôlées, faible coût	Requiert un espace dédié, suivi rigoureux	Très adaptée ✓
Compostage [31]	Ex situ	Incorporation de matières organiques pour stimuler l'activité microbienne	Améliore la matière organique, stimule les micro-organismes	Dépend du rapport C/N et du suivi de l'humidité	Adaptée ✓

Bioaugmentation [32]	In situ/Ex	Introduction de micro-organismes spécifiques capables de dégrader les hydrocarbures	Accélère la biodégradation ciblée	Nécessite l'isolement et l'adaptation des souches	Très adaptée (souches locales) ✓
Biostimulation [33]	In situ/Ex	Apport de nutriments pour stimuler la microflore autochtone	Simple, économique	Efficacité variable selon la flore présente	Adaptée en complément ✓
Phytoremédiation [34]	In situ	Utilisation de plantes pour absorber, stabiliser ou transformer les polluants	Solution naturelle, amélioration du sol	Processus lent, limité dans les zones arides	Moyennement adaptée □
Oxydation chimique in situ (ISCO) [35]	In situ/Ex	Oxydation chimique des hydrocarbures via peroxyde d'hydrogène et catalyseur (Fe/Cu)	Dégradation rapide, efficace pour composés récalcitrants	Contrôle du pH nécessaire, génération de sous-produits	Très adaptée (Fenton-like, pH neutre) ✓
Ventilation du sol (SVE) [36]	In situ	Extraction des composés volatils par pompage d'air	Efficace pour les hydrocarbures légers	Inefficace pour les hydrocarbures lourds	Moyennement adaptée □
Lavage des sols [37]	Ex situ	Séparation des hydrocarbures par solubilisation dans des agents tensioactifs	Traitement rapide des fractions mobiles	Production d'eaux usées, perte possible d'éléments du sol	Adaptée sous conditions □
Traitement thermique [37]	Ex situ	Chauffage du sol pour volatiliser ou détruire les hydrocarbures	Très rapide et efficace	Coût élevé, altération des propriétés du sol	Peu adaptée ✗
Incinération [38]	Ex situ	Combustion complète à haute température	Élimination totale des polluants	Procédé coûteux et non durable sur le plan écologique	Non recommandée ✗

3.1 Les méthodes de traitement biologiques

Le traitement biologique repose sur la capacité des micro-organismes à dégrader les substances organiques et inorganiques présentes dans les déchets solides des raffineries, facilitant ainsi leur élimination [39]. Cette approche a démontré son efficacité aussi bien en laboratoire qu'en conditions réelles pour la décontamination des déchets pétroliers [40].

L'efficacité du processus dépend de plusieurs facteurs clés nécessaires à la survie des micro-organismes tels que la disponibilité des nutriments (principalement le phosphore et l'azote), l'humidité, le pH, la concentration en oxygène et la température [41]. Ce procédé, relativement simple, présente de nombreux avantages, notamment sa possibilité d'application *in situ*, et ses faibles exigences en main-d'œuvre [42].

À l'heure actuelle, plusieurs techniques de bioremédiation ont été mises en œuvre avec succès sur des sites contaminés par des hydrocarbures, telles que : l'atténuation naturelle, les biopiles, le *landfarming*, la phytoremédiation, la biostimulation, la bioaugmentation, ainsi que les bioréacteurs en suspension, le compostage et la bioventilation [6, 43]. La biostimulation consiste à ajouter des nutriments spécifiques, principalement de l'azote (N) et du phosphore (P), afin de stimuler la croissance de la population microbienne présente dans les déchets solides. Cet apport est généralement réalisé par l'utilisation d'engrais organiques ou inorganiques [44], dans le but de maintenir un rapport C/N/P de 100/10/1, essentiel au bon fonctionnement des micro-organismes [45]. Le principal défi de cette technique réside dans l'accessibilité des nutriments pour les micro-organismes situés en profondeur dans le sol, là où leur action est requise [46].

La bioaugmentation, quant à elle, consiste à ajouter des micro-organismes indigènes ou commerciaux pour renforcer la communauté microbienne existante [47]. L'utilisation de souches microbiennes locales est préférée, car ces souches sont mieux adaptées, et acclimatées, ce qui leur permet de se multiplier efficacement lors des processus de bioremédiation. Ces micro-organismes sont capables de dégrader la plupart des composants pétroliers, facilitant ainsi la restauration des déchets solides issus des raffineries [48]. En combinant biostimulation et bioaugmentation, l'objectif est d'augmenter la population microbienne jusqu'à un certain seuil optimal pour permettre la biodégradation efficace des polluants organiques [48].

3.1.1 Les différents traitements biologiques

Il existe différents types de traitement biologique pour la réhabilitation d'un sol pollué par les hydrocarbures pétroliers.

Tableau 3 : Les différents types de traitement biologique des sols pollués par les hydrocarbures pétroliers

Technique de mise en œuvre	Nature de pollution	Type de traitement	
In-situ	Hydrocarbures volatils et semi-volatils	Bioventing phytoremediation	
Ex-situ	Hydrocarbures	Bioréacteurs	Réacteur à boues activées
			Biopiles
		Land-farming	

❖ **Bioventing** : Cette méthode de bioremédiation utilise des techniques de pompage et d'injection pour apporter de l'oxygène (air, oxygène, ozone gazeux ou peroxyde d'hydrogène liquide) et des nutriments favorisant l'activité microbienne. L'oxygène liquide, notamment le peroxyde d'hydrogène, est de plus en plus privilégié, bien qu'il soit coûteux, corrosif [49] et désinfectant à fortes doses. La faible biodisponibilité des hydrocarbures, due à leur forte adsorption sur le sol, peut nécessiter l'ajout de tensioactifs. Kosaric (2001) a ainsi constaté une réduction significative de la concentration en hydrocarbures après 22 jours de traitement avec des bio-tensioactifs [50] ;

❖ **Landfarming** : C'est une technique ex-situ de traitement des sols contaminés, consistant à étaler la terre excavée sur une surface imperméable pour favoriser la biodégradation. Le sol est retourné régulièrement, avec éventuellement l'incorporation de matières organiques (composts). Le traitement peut durer de 12 à 24 mois, avec un taux moyen d'élimination de 80 %, en fonction de la nature des polluants [51]. En cas d'efficacité insuffisante, la biostimulation (ajout de nutriments) ou la bioaugmentation (ajout de micro-organismes spécifiques) peut être appliquée. Straube et al. (2003) ont observé une amélioration de 10 % du taux de dégradation après ajout d'azote [52], et Juhasz & Naidu (2000) recommandent la bioaugmentation pour traiter les sols fortement contaminés [51]. Lorsque le sol contient des composés volatils ou que la législation interdit les traitements à l'air libre (comme au Québec), des bioréacteurs à flux contrôlés sont alors privilégiés.

❖ **Bioréacteurs** : Les bioréacteurs sont des systèmes aérobie ou anaérobie conçus pour traiter les polluants dans des conditions contrôlées, particulièrement efficaces lorsque la pollution est importante ou que les micro-organismes ne survivent pas à l'état naturel [51, 53].

Ils accélèrent la biodégradation grâce à une meilleure maîtrise des paramètres (pH, température, oxygène, etc.) et une interaction optimisée entre les micro-organismes et les polluants. Deux types principaux sont utilisés : à boues activées et en phase solide (biopiles ou bioréacteurs à sol statique).

➤ **Bioréacteur à boues activées :** Le sol contaminé est préalablement tamisé puis mis en suspension dans l'eau (20 à 70 % en masse) avec agitation mécanique [51]. L'aération, assurée par air comprimé, doit maintenir une teneur en oxygène proche de la saturation (6,5 mg/L) pour optimiser la biodégradation [54]. Ces réacteurs offrent une dégradation rapide (quelques jours à semaines) [54] grâce à un bon contact entre les phases biotiques et abiotiques, avec une bioremédiation uniforme. Mais malgré des coûts énergétiques élevés, ils restent compétitifs lorsque les délais de traitement sont limités.

➤ **Les biopiles :** Ce sont utilisées lorsque le sol pollué contient une proportion significative de contaminants volatils. Le sol est mis en tas sur une surface imperméable légèrement inclinée, recouvert d'une membrane, et équipé d'un système d'aération à la base et d'un dispositif d'aspersion au sommet. L'eau recueillie en sortie est recyclée avec ajout de nutriments et de microorganismes. Les gaz émis sont captés et traités avant rejet. Contrairement aux bioréacteurs à boues, les biopiles sont peu coûteuses et peu énergivores, ce qui rend la bioremédiation en phase solide plus attrayante et économiquement viable, même lorsque les durées de traitement sont longues.

*4/ Généralités sur les Procédés
d'oxydation avancées*

4 Généralités sur les Procédés d'oxydation avancés

Les procédés d'oxydation avancée (POA) représentent une classe de technologies de traitement de l'eau et des sols qui se sont largement développées pour la dégradation des polluants organiques persistants, y compris les hydrocarbures, les pesticides, les solvants industriels et les produits pharmaceutiques. Ces procédés reposent sur la génération de radicaux hydroxyles ($\text{HO}^\bullet$), des espèces très réactives capables d'oxyder une large gamme de contaminants organiques à des concentrations faibles [55].

Ces technologies sont particulièrement adaptées pour le traitement des eaux usées industrielles, des boues contaminées et des sols pollués par des substances toxiques. Elles présentent l'avantage d'être rapides, relativement simples à mettre en œuvre et adaptées à une large gamme de contaminants [56]. Cependant, leur mise en œuvre nécessite un contrôle précis des paramètres opératoires tels que le pH, la concentration en réactifs, et la durée de traitement, afin d'optimiser les performances et minimiser les sous-produits potentiellement toxiques.

Les POAs, et en particulier les procédés de type Fenton, constituent des technologies de pointe pour la dégradation de polluants persistants et représentent une solution prometteuse pour la gestion des déchets industriels et la réhabilitation des milieux contaminés.

4.1 Le procédé d'oxydation Fenton

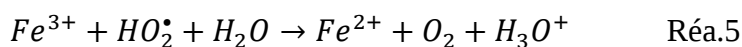
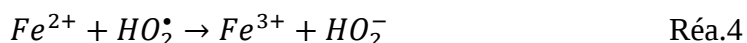
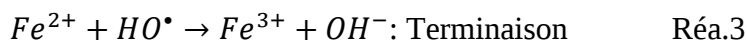
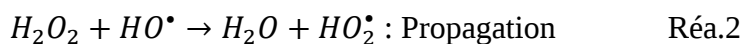
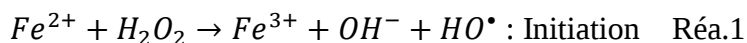
L'oxydation Fenton est l'un des procédés d'oxydation avancée, découvert par le chimiste Henry John Horstman Fenton en 1894. Il a mis en évidence que le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) en présence de fer (Fe^{2+}) pouvait générer des radicaux hydroxyles ($\text{HO}^\bullet$), des espèces très réactives capables d'oxyder de nombreuses substances organiques [57].

Cette technique est prometteuse pour le traitement des hydrocarbures pétroliers, que ce soit dans les eaux usées des raffineries ou dans les sols contaminés. Elle repose sur l'utilisation de radicaux libres hautement réactifs pour dégrader les contaminants organiques complexes présents dans les effluents pétroliers [57].

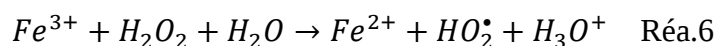
4.2 Le procédé Fenton conventionnel

C'est le système d'oxydation radicalaire le plus connu. Le traitement chimique par réactif de Fenton est une technique qui consiste à initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par des sels métalliques (en particulier des métaux de transition) en vue de

générer des espèces radicalaires ($\text{HO}^\bullet$, $\text{HO}_2^\bullet$, etc.) très réactives vis-à-vis des polluants organiques [57]. Ces ions métalliques peuvent être présents dans l'effluent à traiter, sous forme libre ou le plus souvent complexée. La décomposition de H_2O_2 par les ions ferreux a été initialement proposée par HABER et WEISS en 1934 [58]. La réaction est du type radicalaire :



Pour de faibles rapports $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ et en milieu suffisamment acide ($0 < \text{pH} < 3$), les réactions d'initiation (Réa.1) et de terminaison (Réa.3) sont prédominantes. L'augmentation du rapport $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ favorise, par contre, la réaction de propagation (Réa.2) et la formation de radical hydroperoxyde $\text{HO}_2^\bullet$ capable de réduire ensuite le Fe^{3+} en Fe^{2+} et de propager le cycle de décomposition [59]. La décomposition du peroxyde d'hydrogène peut être également réalisée par les ions ferriques suivant la réaction (Réa.6) :



L'inconvénient majeur du procédé Fenton conventionnel est qu'il nécessite une zone de pH allant de 2,0 à 4,0, pour être efficace avec une valeur optimale à pH 2,8 déterminée par PIGNATELLO en 1992 [57].

Au-delà des valeurs de pH comprises entre 3,0 et 4,0, le fer (Fe^{2+} et Fe^{3+}) est susceptible de précipiter et former des hydroxydes de fer, induisant ainsi une faible activité catalytique [57].

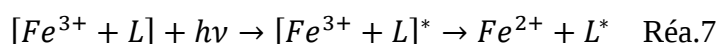
4.3 Le procédé Fenton modifié

C'est un procédé d'oxydation avancé en phase homogène qui repose sur l'utilisation d'agents chélateurs, conduisant ainsi à l'oxydation Fenton homogène à un pH quasi-neutre, ce qui permet de garantir la conservation du rôle catalytique du fer sans précipitation sous forme d'hydroxyde de fer.

Pour cela, des composés capables de former des complexes avec le fer sont ajoutés à la solution afin d'assurer leur stabilité et d'éviter leur précipitation sous forme d'hydroxyde de fer [60]. Divers agents chélateurs ont été utilisés à cette fin, notamment des composés naturels comme l'acide humique ainsi que des chélateurs synthétiques tels que l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), l'acide éthylènediamine-N,N'-disuccinique (EDDS), qui peuvent former des complexes de fer stables sur une large plage de pH [61].

Cependant, ces complexes Fe(III) doivent subir un processus de réduction conduisant à la génération d'ions ferreux via un transfert de charge ligand-métal (LMCT, Ligand-to-Metal Charge Transfer), assurant ainsi la présence continue de Fe(II) en solution et favorisant la production de radicaux hydroxyles ($\text{HO}^\bullet$) [62].

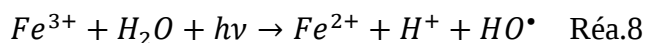
L'approche la plus courante pour favoriser le LMCT repose sur la réduction photochimique, comme illustré par l'équation (Réa.7) suivante [60].



Ainsi, les études sur l'oxydation Fenton homogène à pH quasi-neutre intègrent souvent l'utilisation de la lumière UV ou visible, donnant lieu à ce que l'on appelle l'oxydation **photo-Fenton**.

4.4 Le procédé photo-Fenton

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



En fait, la réaction limitant l'action catalytique du fer dans le procédé conventionnel de Fenton (sans irradiation) est la réaction de réduction de Fe^{3+} (réaction plus lente). Ainsi, d'après la réaction ci-dessus, l'irradiation permet de régénérer plus facilement Fe^{2+} sans consommer du peroxyde d'hydrogène, tout en formant un radical hydroxyle.

Le couplage du procédé Fenton à une source d'irradiation permet d'augmenter considérablement la production de radicaux libres et, ainsi, d'améliorer le taux de dégradation des contaminants organiques présents dans les effluents des raffineries pétrolières [63].

Des expériences en mode continu ont été menées pour traiter l'eau aigre issue des raffineries de pétrole de Rio de Janeiro au Brésil, contenant des composés lentement biodégradables et des substances toxiques affectant le traitement biologique des eaux usées industrielles. Un réacteur agité Fenton de 0,4 L et un réacteur photo-Fenton de 1,6 L ont été utilisés en série. Des taux d'élimination du carbone organique dissous (COD) supérieurs à 75 % ont été atteints avec un temps de rétention hydraulique (HRT) supérieur à 85 minutes [63].

4.5 Le procédé Fenton-like

C'est un procédé d'oxydation chimique en phase hétérogène qui a été développée en utilisant des catalyseurs tels que les oxydes de fer minéraux (ferrihydrite ($\text{Fe}_2(\text{OH})_6$), hématite (Fe_2O_3) ou goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) [64] ou le fer à valence zéro, pour une dégradation efficace des contaminants organiques dans la plage de pH neutre [65].

Des tests en réacteurs à phase solide à l'échelle du microcosme ont été menés pour éliminer la pollution pétrolière ancienne des sols contaminés, prélevés sur un site pollué par des hydrocarbures pétroliers depuis les années 1990 et situé à Dar El Beida, à l'est d'Alger, par l'oxydation Fenton-like, en évaluant l'influence de H_2O_2 , du fer (endogène et à valence zéro) et de l'EDTA. Les résultats ont montré des taux d'oxydation compris entre 29,0 et 39,3 %, optimisés pour un rapport molaire $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$ de 15/4, avec une augmentation de 72,2 % en présence d'EDTA, et l'analyse statistique qui a été réalisée a permis de mettre en évidence le rôle essentiel du peroxyde d'hydrogène ainsi que les interactions entre l'oxydant, le catalyseur et l'agent chélatant. Ces résultats suggèrent que le fer endogène pourrait être une source efficace de fer pour activer l'oxydation FL, atteignant une précision de 80 % pour un rapport molaire $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$ endogène/ EDTA de 20/1/1 [66].

4.6 Le traitement combiné (Fenton & Biologique)

L'oxydation Fenton, bien qu'efficace pour dégrader une large gamme de polluants organiques, présente certaines limitations, notamment en ce qui concerne la formation de sous-produits toxiques et la consommation importante de réactifs, ce qui peut entraîner des coûts opérationnels élevés. Ces limites soulignent la nécessité de coupler l'oxydation Fenton avec des procédés de traitement biologique, qui permettent de surmonter ces obstacles tout en optimisant

les performances de dégradation. En combinant l'oxydation Fenton avec des procédés biologiques tels que la bioremédiation ou les systèmes biologiques aérobie ou anaérobie, il est possible de réduire la toxicité des sous-produits formés et d'améliorer la biodégradabilité des contaminants restants. Ce couplage permet également d'accélérer le processus de dégradation en agissant à la fois sur les composés réfractaires (via l'oxydation) et sur les polluants organiques plus facilement biodégradables (via les microorganismes). Des études récentes ont montré que l'intégration de l'oxydation Fenton avec la bioremédiation pouvait non seulement réduire les coûts et améliorer l'efficacité globale du traitement, mais aussi rendre le processus plus écologique en minimisant les impacts environnementaux à long terme [67, 68]. Cette approche combinée est particulièrement prometteuse dans le traitement des sols et des eaux contaminées par des hydrocarbures, où les deux méthodes peuvent se compléter pour atteindre des niveaux de dégradation élevés tout en respectant des critères environnementaux stricts.

Des recherches récentes ont montré que l'efficacité du traitement combiné Fenton-like et biologique est particulièrement notable pour le traitement des boues de pétrole, des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) et d'autres contaminants organiques complexes. L'association de ces deux procédés permet de minimiser les coûts et d'augmenter les rendements de dégradation, tout en respectant les critères environnementaux de durabilité et de faible impact écologique [67].

Une étude a été menée pour traiter un sol pollué par des hydrocarbures pétroliers (Les échantillons ont été prélevés à 5 à 10 cm sous le niveau du sol depuis un site pollué du nord de l'Italie), en utilisant un procédé hybride électro-Fenton (avec une électrode d'anode en BDD : Diamant Dopé au Bore) combiné à un processus biologique stimulé par des rhamnolipides⁴ à chaîne longue (biosurfactants).

Le traitement électro-Fenton a été appliqué comme prétraitement avant le processus biologique afin d'améliorer la biodégradabilité, ce qui serait bénéfique pour le processus biologique suivant. Les résultats ont montré que la durée d'électrolyse optimale pour le procédé électro-Fenton était de 12 heures, permettant d'atteindre une dégradation des hydrocarbures de 93,6 % après 72 heures de traitement combiné. Ainsi les performances de ce système étaient environ **40 % supérieures** à celles des traitements électro-Fenton et biologique pris individuellement.

⁴**Les rhamnolipides** : Ce sont des biosurfactants (agents tensioactifs d'origine biologique) produits par une bactérie non pathogène, *Burkholderia thailandensis* E264, dans un fermenteur de 10 L, en utilisant des résidus vinicoles comme unique source de carbone et d'énergie[69]

Cependant, ce procédé nécessite des recherches et des investigations supplémentaires pour optimiser le temps d'électrolyse et la dose de biosurfactant afin de faire progresser cette approche dans le processus de dépollution des sols [\[69\]](#).

Une autre étude visait également à éliminer les TPHs d'un sol contaminé artificiellement par du pétrole brut mexicain Maya (l'accès à un sol fraîchement impacté par un déversement de pétrole étant limité), en utilisant une stratégie de traitement **combiné et séquentiel** : une **oxydation de Fenton** suivie d'une **biostimulation** avec des nutriments et du bagasse de palmier à huile utilisé comme amendement.

Avec l'oxydation de Fenton seule, une faible élimination des TPHs (20,3 %) a été observée. En revanche, le traitement de biostimulation avec amendement, appliqué après Fenton, a permis une élimination des TPHs de 55 %, accompagnée d'une augmentation des activités enzymatiques et de la population microbienne [\[70\]](#).

5/ Le plan d'expérience

5 Le plan d'expérience

C'est une méthode statistique utilisée pour organiser et planifier des essais de manière à maximiser l'information obtenue tout en minimisant le nombre d'expériences à réaliser. Il permet d'étudier l'effet de plusieurs facteurs sur une ou plusieurs réponses, et d'identifier les conditions optimales pour un processus donné. Il constitue un outil fondamental dans l'analyse des procédés complexes où plusieurs facteurs peuvent influencer simultanément les réponses mesurées.

Dans le cadre des sciences expérimentales et de l'ingénierie, le plan d'expérience sert à :

- Identifier les facteurs influents.
- Étudier les interactions entre facteurs.
- Optimiser les conditions opératoires.
- Établir un modèle prédictif fiable.

Parmi les différents types de plans d'expérience, le **plan factoriel complet** est l'un des plus utilisés dans un cadre exploratoire. Il consiste à tester toutes les combinaisons possibles des niveaux des facteurs étudiés. Ce type de plan est particulièrement pertinent lorsqu'on souhaite non seulement quantifier les effets individuels des facteurs (**effets principaux**), mais également étudier leurs **interactions** éventuelles [71].

Les avantages du plan factoriel complet incluent [71] :

- Une vue d'ensemble claire des effets individuels et combinés des facteurs.
- Une bonne précision pour la modélisation du système.
- La possibilité d'identifier les interactions entre les facteurs.

Cependant, lorsque le nombre de facteurs augmente, le nombre d'essais augmente exponentiellement, ce qui peut rendre le plan coûteux ou long à mettre en œuvre [71].

Dans cette étude, nous appliquons un plan factoriel complet dans le but de modéliser le traitement combiné d'oxydation Fenton-like et de biostimulation pour la dépollution d'un milieu contaminé par des hydrocarbures pétroliers. Trois facteurs ont été sélectionnés :

- La teneur en oxydant (peroxyde d'hydrogène, H_2O_2) ;
- Le rapport molaire azote/phosphore (N/P) ;

- La quantité de fer utilisée.

Trois réponses principales seront analysées :

- La **biomasse microbienne**,
- Le **taux d'enlèvement des hydrocarbures**,
- Le **taux de biodégradation des hydrocarbures pétroliers**.

L'objectif est d'étudier l'effet de chaque facteur ainsi que les interactions entre eux, afin de déterminer les conditions optimales pour une efficacité maximale du traitement. Ce type d'approche a déjà démontré son efficacité dans de nombreuses études de remédiation environnementale, en particulier pour la bioaugmentation et la phytoremédiation, où il permet d'ajuster les paramètres influents pour obtenir des rendements de dégradation élevés, même en conditions réelles [\[72\]](#).

Chapitre 02 : Matériel et Méthodes

1 Objectif de travail

Cette étude vise à appliquer un plan factoriel complet en vue de modéliser un procédé combiné d'oxydation Fenton-like et de biostimulation. Le dispositif expérimental prend en compte trois variables indépendantes, la concentration en oxydant (peroxyde d'hydrogène, H_2O_2), le rapport azote/phosphore (N/P) et la dose de fer, ainsi que trois réponses : la biomasse microbienne, le taux de dégradation des hydrocarbures pétroliers totaux (HPT) et le taux de biodégradation des HPT. L'objectif est d'évaluer les effets principaux de ces facteurs ainsi que les interactions entre eux sur l'efficacité globale du traitement.

2 Matériels et méthodes

2.1 Le sol

L'échantillon de sol utilisé dans cette étude a été prélevé en avril 2025 sur l'ancienne aire de stockage de pétrole de la station Naftal, située à Caroubier (Alger). Ce site, historiquement exposé à des fuites et à des déversements récurrents d'hydrocarbures, présente une contamination chronique, le rendant particulièrement pertinent pour l'évaluation de procédés de remédiation. Avant toute opération de traitement, une caractérisation physico-chimique approfondie du sol a été effectuée, dans le but d'identifier les paramètres critiques nécessaires à l'ajustement des conditions optimales pour l'oxydation Fenton-like et la biostimulation, lesquelles sont étroitement liées à la composition initiale du milieu.

2.2 Caractérisation du sol

2.2.1 Potentiel hydrogène

La mesure du pH du sol est réalisée à partir d'une suspension sol/eau distillée au ratio 1:10, conformément à la norme **NF ISO 10390**. Un échantillon de 5 g de sol est mis en suspension dans 50 mL d'eau distillée. Après une agitation d'une heure suivie d'une période de décantation, le pH du surnageant est mesuré à l'aide d'un pH-mètre.

2.2.2 L'humidité

L'humidité du sol est déterminée conformément à la norme **NF X 31-102**, par séchage à l'étuve à 105 °C d'une masse donnée de l'échantillon pendant 24 heures (**Annexe 2**).

2.2.3 Matière organique

La teneur en matière organique totale est déterminée conformément à la norme **NF-X31071**. L'échantillon est d'abord séché à 105 °C pendant une heure, puis calciné dans un four à 550°C pendant 20 minutes (**Annexe 2**).

2.2.4 Dosage du fer

Le fer total a été initialement déterminé par spectrophotométrie d'absorption atomique, après calcination de l'échantillon suivie d'une digestion à l'eau régale (mélange 4:1, v/v, d'acide chlorhydrique concentré et d'acide nitrique concentré), selon la méthode de **Mc Grath et Cunliffe (1985)** [51] (**Annexe 2**). Toutefois, dans notre cas, en raison des concentrations élevées en TPHs, les résultats n'ont pas pu être obtenus de manière fiable. Ainsi, la méthode des bandelettes colorimétriques a été utilisée en complément pour estimer la teneur en fer, offrant une lecture plus directe malgré la forte turbidité et les interférences dues à la présence d'hydrocarbures.

2.2.5 L'extraction des TPHs

L'extraction des hydrocarbures présents dans le sol a été effectuée par sonication à 40 °C, en utilisant du dichlorométhane selon une méthode de bi-lavage. Après filtration du mélange solvant-extrait, le dichlorométhane a été éliminé par évaporation sous vide à l'aide d'un rotavapor. Les hydrocarbures pétroliers totaux (TPH) ont ensuite été quantifiés par pesée de l'extrait sec obtenu (**Annexe 2**).

Les taux d'élimination et de biodégradation des TPH ont été calculés à l'aide des équations (1) et (2) suivantes :

$$\text{Taux d'élimination des hydrocarbures} = Y_1 = \frac{[TPH]_0 - [TPH]}{[TPH]_0} * 100 \quad (1)$$

$$\text{Taux de biodégradation des hydrocarbures} = Y_2 = \frac{[TPH]_{abio} - [TPH]_{bio}}{[TPH]_0} * 100 \quad (2)$$

$[TPH]_0$ = la concentration initiale des hydrocarbures pétroliers totaux ;

$[TPH]_{bio}$ = la concentration des hydrocarbures pétroliers totaux à l'instant « t » pour les systèmes biotiques ;

$[TPH]_{abio}$ = la concentration des hydrocarbures pétroliers totaux à l'instant « t » pour les systèmes abiotiques.

2.3 Protocole expérimental des systèmes de traitement du sol

Les expérimentations ont été conduites à l'échelle de microcosme selon deux systèmes distincts mis en œuvre en parallèle (système biotique et abiotique), en vue d'évaluer les réponses suivantes :

- Y_1 : La dégradation totale des TPHs
- Y_2 : La biodégradation des TPHs
- Y_3 : La biomasse

Pour chaque essai, 100 g de sol ont été introduits dans des erlenmeyers de 250 mL. Dans le système abiotique, une solution de chlorure de mercure ($HgCl_2$) à 2% a été ajoutée, conformément à la méthode décrite par Nam et al., (2001) [73], afin de stériliser le sol et d'éliminer toute activité biologique.

Dans les deux systèmes biotique et abiotique, les réactifs nécessaires à la mise en œuvre du procédé d'oxydation avancée ont été ajoutés, à savoir : le fer (catalyseur), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 , oxydant principal), l'EDTA (agent complexant), ainsi que les nutriments azotés et phosphorés, respectivement sous forme de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) et de dihydrogénophosphate de potassium (KH_2PO_4). L'EDTA a été introduit afin de prévenir la précipitation des ions métalliques en milieu neutre.

Les dosages des réactifs ont été établis sur la base de travaux antérieurs portant sur l'oxydation Fenton-like appliquée aux sols contaminés [66], de manière à garantir des conditions de traitement optimales.

Avant chaque prélèvement hebdomadaire, et ce pendant trois semaines, la réaction a été arrêtée par l'ajout de thiosulfite de sodium (Na_2SO_3) à raison de 1%, afin de neutraliser les réactifs résiduels.

2.4 Caractérisation biologique du sol

La caractérisation biologique a consisté à dénombrer la population microbienne autochtone présente dans un échantillon de sol. La biomasse microbienne a été évaluée par la méthode des dilutions, suivie d'un ensemencement sur boîtes de Pétri. Pour ces micro-organismes totaux, les dilutions ont été réalisées dans une solution d'eau physiologique stérile. Ensuite, les échantillons ont été ensemencés sur gélose nutritive. L'incubation a été effectuée à 25 °C pendant une durée de 24 à 48 heures. Les résultats ont été exprimés en unités formant colonies (UFC/g de sol sec), en faisant la moyenne des dénombrements obtenus pour chaque dilution exploitable.

Chapitre 03 : Résultats & Discussion

*1/ Caractérisation physico-chimique et
biologique du Sol*

1 Caractérisation physico-chimique et biologique du Sol

Les résultats de la caractérisation physico-chimique et bactériologique du sol (Tab. 4) indiquent un pH alcalin. Il apparaît donc nécessaire de procéder à un ajustement par neutralisation afin d'atteindre un pH compris entre 6,3 et 7,6, intervalle optimal pour le développement de la biomasse microbienne et l'activité des micro-organismes dégradant les hydrocarbures [45]. Par ailleurs, les teneurs en matière organique et en hydrocarbures pétroliers totaux (TPHs) ont été respectivement déterminées à 6,281 % et 9 %.

Tableau 4 : Paramètres physico-chimiques et microbiologiques du sol contaminé

pH	10,52	Carbone organique (%)	4,21
Humidité (%)	6,87	Azote (g/g sol sec)	$7,2 \cdot 10^{-6}$
Matière organique (%)	6,281	Phosphore (g/g sol sec)	$4,1 \cdot 10^{-6}$
TPHs (g/kg)	89,81	BET (m ² /g)	24,42
Fer endogène (mg/L)	0,5	Biomasse (UFC/g sol sec)	$3,5 \cdot 10^3$

La teneur en humidité est un paramètre principal dans la biodégradation. Les microorganismes du sol ont besoin d'eau pour assurer leurs fonctions métaboliques. Toutefois, un excès d'eau peut entraver l'apport en oxygène, ce qui réduit le taux de biodégradation. À l'inverse, une humidité insuffisante inhibe l'activité microbienne. Cependant, la dégradation n'est généralement pas limitée par l'humidité si la teneur en eau du sol est maintenue au-dessus d'un certain seuil minimal, généralement compris entre 30 % et 90 % de la capacité de rétention en eau du sol [74].

Selon les études, plusieurs taux d'humidité ont été recommandés : certains préconisent 60 % (± 10 %) de la capacité maximale de rétention en eau [45], tandis que d'autres suggèrent une teneur en humidité comprise entre 15 % et 30 % [46, 70].

Dans notre cas, la teneur en eau initiale du sol était de 6,87 %, une valeur qui pourrait être limitant pour permettre une biodégradation optimale. Un taux d'humidité de 30 % a donc été adopté dans tous les essais, afin de favoriser les transferts entre les phases du milieu réactionnel.

La teneur en fer endogène étant faible, l'ajout de fer s'avère nécessaire pour initier une dégradation significative des TPHs par le procédé Fenton-like [51].

Le carbone organique constitue une source d'énergie indispensable pour l'activité microbienne. Il représente 4,210 % du sol, ce qui correspond à environ 67 % de la matière organique.

L'apport en nutriment joue également un rôle clé dans la biodégradation, l'azote est essentiel pour la synthèse des protéines (constituées d'acides aminés contenant de l'azote), tandis que le phosphore est un nutriment primordial pour la synthèse d'ATP, d'ADN/ARN et des membranes cellulaires. Leurs teneurs dans le sol sont très faibles, ce qui peut limiter l'activité microbienne.

Donc le rapport C/N/P ici est très déséquilibré ($C/N/P \approx 26\,600/3,9/1$), ce qui est largement au-dessus de l'optimal (idéalement c'est : 100/10/1 pour une meilleure biodégradation [\[45\]](#)).

La surface spécifique du fer déterminée par la méthode BET est de 24,42 m²/g. Cette valeur relativement élevée indique que le matériau présente une surface développée importante, offrant ainsi de nombreux sites actifs disponibles pour les réactions d'adsorption ou de catalyse. Dans le cadre de procédés d'oxydation avancée (type Fenton-like), une surface spécifique élevée favorise le contact entre le réactif (H₂O₂) et le catalyseur (fer), ce qui peut améliorer l'efficacité de la génération des radicaux hydroxyles et donc la dégradation des contaminants organiques. Par ailleurs, une telle surface spécifique est généralement caractéristique de particules de petite taille ou présentant une structure poreuse, augmentant ainsi la réactivité du catalyseur.

La quantité de la biomasse initiale indique une présence relativement modérée de micro-organismes totaux. Cela suggère une résilience microbienne, grâce à des populations tolérantes ou capables de dégrader les hydrocarbures.

*2/ La conception du plan factoriel du
traitement combiné Fenton-
like/Biostimulation*

2 La conception du plan factoriel du traitement combiné Fenton-like/Biostimulation

Une conception expérimentale factorielle a été mise en œuvre afin d'évaluer les effets principaux de la teneur en H_2O_2 , le rapport molaire N/P et de la quantité en fer ajoutée, ainsi que leurs effets d'interaction, en vue d'optimiser et de modéliser simultanément les processus de type combiné (Fenton-like et de biostimulation).

Les essais ont été réalisés selon un plan factoriel de trois facteurs à deux niveaux (2^3). Le tableau 5 présente les plages de variation des variables indépendantes. Les niveaux bas, centre et haut de chaque facteur ont été codés respectivement par -1, 0 et +1.

Tableau 5 : Facteurs et niveaux codés de la conception de l'expérience

Variables indépendantes (mol/kg sol sec)	Facteurs	Niveaux codés		
		-1	0	+1
H_2O_2	X_1	0.3	1.65	3
N/P	X_2	2/1	6/1	10/1
Fe	X_3	0	0.15	0.3

Les essais expérimentaux ont été planifiés et effectués selon une matrice d'expériences exprimée en variables codées, comme présenté dans le tableau 5, dans le but de modéliser l'efficacité du traitement combiné sur la dégradation des TPHs dans le domaine d'étude défini précédemment. Afin d'évaluer la significativité statistique des effets principaux et des interactions, deux points centraux ont été intégrés au dispositif expérimental.

Dans le cadre de cette étude, trois réponses ont été retenues après trois semaines de traitement : Y_1 correspondant au taux de dégradation total des hydrocarbures pétroliers (TPHs), Y_2 représentant la biodégradation des TPHs, et Y_3 relatif à la biomasse microbienne. Les rendements obtenus pour ces trois réponses ont été modélisés à l'aide d'un polynôme du premier ordre, établissant une relation entre chaque réponse (Y_i) et les variables indépendantes étudiées (X_i ; $i = 1, 2, 3$). L'estimation des coefficients du modèle a été réalisée à l'aide du logiciel d'analyse statistique JMP 8.0. Les résultats expérimentaux obtenus pour Y_1 , Y_2 et Y_3 sont présentés dans le tableau 6.

Tableau 6 : Les résultats expérimentaux du rendement de plan factoriel complet 2³

Numéro d'expérience	Type de point	X ₁	X ₂	X ₃	Réponse Y ₁ (%)	Réponse Y ₂ (%)	Réponse Y ₃ (UFC/g de sol sec)
01	Factoriel	-1	-1	-1	46,67	16,69	9,4.10 ⁶
02	Factoriel	+1	-1	-1	78,94	28,61	6,8.10 ¹¹
03	Factoriel	-1	+1	-1	34,95	6,32	7,81.10 ⁷
04	Factoriel	+1	+1	-1	91,21	36,01	3,4.10 ¹³
05	Factoriel	-1	-1	+1	23,3	1,46	4,2.10 ⁶
06	Factoriel	+1	-1	+1	57,01	12,96	5,04.10 ⁸
07	Factoriel	-1	+1	+1	36,15	6,52	6,4.10 ⁷
08	Factoriel	+1	+1	+1	71,91	51,97	7,2.10 ⁸
09	Factoriel	0	0	0	81,09	23,67	5,4.10 ¹¹
10	Centre Centre	0	0	0	81,04	24,21	4,8.10 ¹¹

La conception factorielle, nous a permis d'obtenir les équations 3, 4 et 5 suivantes :

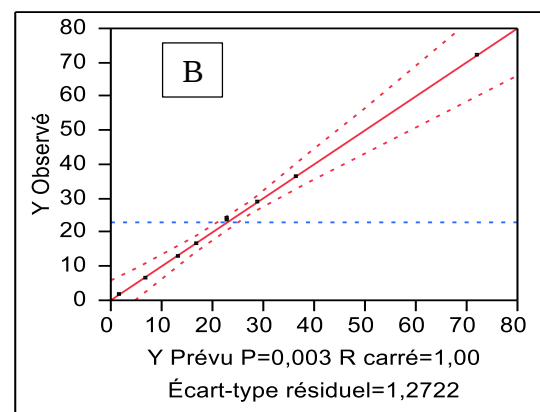
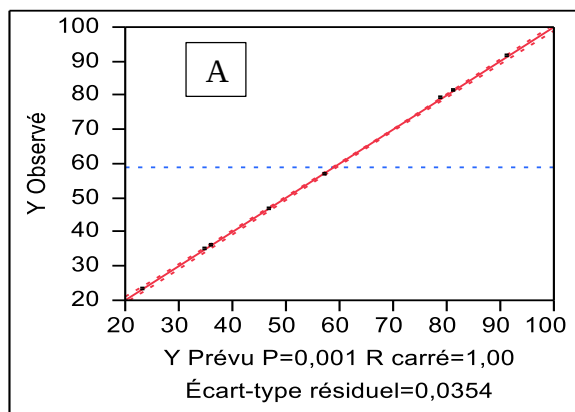
$$Y_1 = 81.065 + 45,7975X_1 + 29.585X_2 + 18.1225X_3 + 29.3025X_1 X_2 + 23.665X_1 X_3 + 29.4475X_2 X_3 + 23.305X_1 X_2 X_3 \quad (3)$$

$$Y_2 = 22.828 + 14.8225X_1 + 7.64X_2 + 0.6625X_3 + 8.9475X_1 X_2 + 4.4X_1 X_3 + 8.3625X_2 X_3 + 4.525X_1 X_2 X_3 \quad (4)$$

$$Y_3 = 510000 + 509961,08X_1 + 339870,6X_2 - 8160022X_3 + 339838,48X_1 X_2 - 8160017X_1 X_3 - 7990147X_2 X_3 - 7990144X_1 X_2 X_3 \quad (5)$$

2.1 La régression du modèle et tests statistiques

Les graphiques comparant les réponses expérimentales aux valeurs prédites pour les trois réponses Y₁ (Fig. 1.A), Y₂(Fig.1.B) et Y₃(Fig.1.C) indiquent que les coefficients de corrélation R² et R² ajusté, sont respectivement : 1 et 0,999 pour la première réponse, 1 et 0,996 pour la deuxième, et 1 et 0,999 pour la troisième réponse. Dans les trois cas, moins de 0,5 % de la variance totale n'est pas expliquée par les modèles, ce qui témoigne de leur excellente capacité descriptive, confirmée par la proximité des deux coefficients.



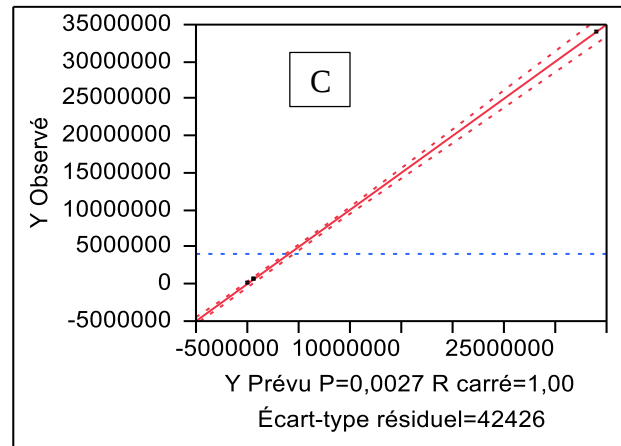


Figure 1 : Graphique des réponses observées (expérimentales) en fonction des réponses prévue, A : Y_1 , B : Y_2 et C : Y_3

La validité des coefficients de régression des équations 9, 10 et 11 a été vérifiée à l'aide du test t de Student. Un effet est jugé significatif si la valeur absolue de sa statistique t est supérieure à la valeur critique extraite de la table de Student, pour un niveau de confiance de 95 % ($\alpha = 5\%$) et (n-p) degrés de liberté.

Dans notre cas, avec 10 expériences réalisées (n=10) et 8 coefficients estimés (p=8), la valeur critique est : $t_{\text{crit}}(0.05 ; 2) = 4,303$ (Fig.2).

dll/ α	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1	0.05	0.02	0.01	0.005	0.002	0.001
1	1.000	1.376	1.963	3.078	6.314	12.71	31.82	63.66	127.3	318.3	636.6
2	0.816	1.080	1.586	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	14.09	22.33	31.60
3	0.765	0.978	1.250	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	7.453	10.21	12.92
4	0.741	0.941	1.190	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	5.598	7.173	8.610
5	0.727	0.920	1.156	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	4.773	5.893	6.869

Figure 2 : La valeur de t_{crit} extraite de la table de Student

L'évaluation de la significativité des termes du modèle peut également se faire en examinant leur valeur de probabilité (p), qui doit être inférieure ou égale au seuil p de 0,05 pour indiquer un effet statistiquement significatif.

➤ Réponse Y₁

Tableau 7 : L'analyse des coefficients du modèle de la réponse Y₁

Coefficients	Valeurs	Écart-type	Valeur "t"	Valeur "p"
a ₀	81,065	0,025	3242,6*	0,0002*
a ₁	45,7975	0,030619	1495,7*	0,0004*
a ₂	29,585	0,030619	966,24*	0,0007*
a ₃	18,1225	0,030619	591,88*	0,0011*
a ₁₂	29,3025	0,030619	957,02*	0,0007*
a ₁₃	23,665	0,030619	772,90*	0,0008*
a ₂₃	29,4475	0,030619	961,75*	0,0007*
a ₁₂₃	23,305	0,030619	761,14*	0,0008*

➤ Réponse Y₂

Tableau 8 : L'analyse des coefficients du modèle de la réponse Y₂

Coefficients	Valeurs	Écart-type	Valeur "t"	Valeur "p"
a ₀	22,828	0,402316	56,74	0,0003*
a ₁	14,8225	0,449803	32,95	0,0009*
a ₂	7,64	0,449803	16,99	0,0034*
a ₃	0,6625	0,449803	1,47	0,2787
a ₁₂	8,9475	0,449803	19,89	0,0025*
a ₁₃	4,4	0,449803	9,78	0,0103*
a ₂₃	8,3625	0,449803	18,59	0,0029*
a ₁₂₃	4,525	0,449803	10,06	0,0097*

➤ Réponse Y₃

Tableau 9 : L'analyse des coefficients du modèle de la réponse Y₃

Coefficients	Valeurs	Écart-type	Valeur "t"	Valeur "p"
a ₀	510000	30000	17,00	0,0374*
a ₁	509961,08	36742,35	13,88	0,0458*
a ₂	339870,6	36742,35	9,25	0,0686
a ₃	-8160022	36742,35	-222,1	0,0029*
a ₁₂	339838,48	36742,35	9,25	0,0686
a ₁₃	-8160017	36742,35	-222,1	0,0029*
a ₂₃	-7990147	36742,35	-217,5	0,0029*
a ₁₂₃	-7990144	36742,35	-217,5	0,0029*

Selon les résultats présentés dans le tableau 7, l'analyse des valeurs t et p montre que tous les coefficients sont statistiquement significatifs pour la réponse Y₁. En revanche, pour la réponse Y₂ (tableau 8), seul l'effet a₃, correspondant au facteur X₃ (la quantité de fer ajoutée),

n'est pas statistiquement significatif. Pour la réponse Y_3 (tableau 9), les deux effets a_2 , a_{12} ne sont pas statistiquement significatif.

Le diagramme de Pareto (Fig. 3, Fig. 4 et Fig. 5) vient appuyer ces résultats en classant les effets principaux et les interactions estimés selon leur impact décroissant. La ligne verticale tracée sur le graphique correspond au seuil de signification fixé à un intervalle de confiance de 95 %.

➤ La réponse Y_1

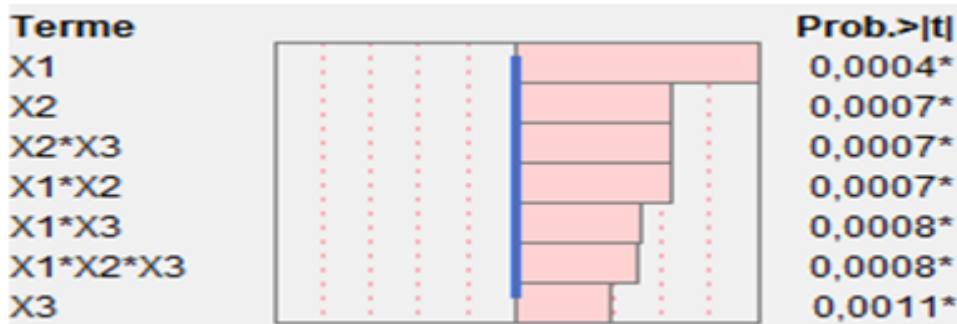


Figure 3 : Diagramme de Pareto Chart Y_1

➤ La réponse Y_2

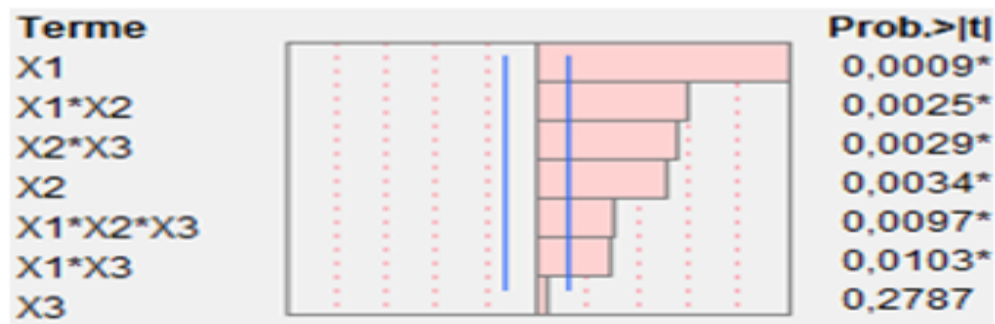


Figure 4 : Diagramme de Pareto Chart Y_2

➤ La réponse Y_3

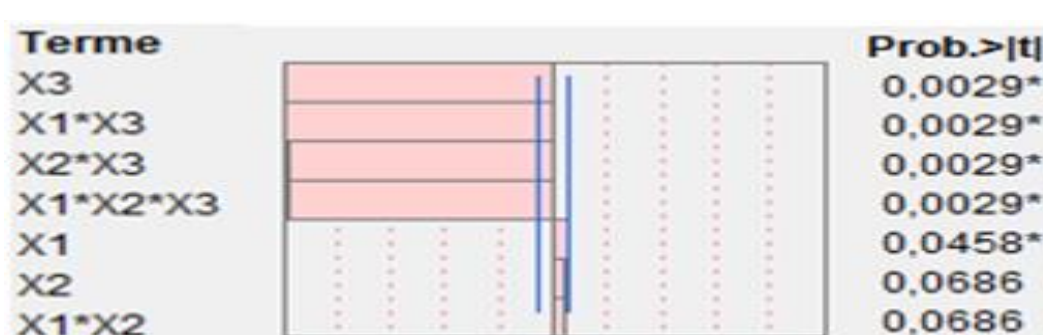


Figure 5 : Diagramme de Pareto Chart Y_3

Pour la réponse Y_1 , les différents tests de signification ont montré que toutes les variables, ainsi que leurs interactions, exercent une influence significative sur l'efficacité de dégradation des TPHs (taux de dégradation Y_1).

Par conséquent, le modèle ajusté reste inchangé par rapport à celui présenté dans l'équation 3, tous les effets et interactions étant jugés statistiquement significatifs.

$$Y_1 = 81.065 + 45,7975X_1 + 29.585X_2 + 18.1225X_3 + 29.3025X_1 X_2 + 23.665X_1 X_3 + 29.4475X_2 X_3 + 23.305X_1 X_2 X_3 \quad (3)$$

En revanche, pour la réponse Y_2 , le facteur X_3 n'exerce pas une influence significative sur l'efficacité de dégradation des TPHs (taux de biodégradation Y_2).

Par conséquent, le modèle, ajusté à partir de celui de l'équation 4, devient :

$$Y_2 = 22.828 + 14.8225X_1 + 7.64X_2 + 8.9475X_1 X_2 + 4.4X_1 X_3 + 8.3625X_2 X_3 + 4.525X_1 X_2 X_3 \quad (6)$$

Pour la biomasse (Y_3), le facteur X_2 et l'interaction $X_1 X_2$ n'exercent pas une influence significative sur la biomasse (réponse Y_3).

Par conséquent, le modèle, ajusté à partir de celui de l'équation 5, devient :

$$Y_3 = 510000 + 509961,08X_1 - 8160022X_3 - 8160017X_1 X_3 - 7990147X_2 X_3 - 7990144X_1 X_2 X_3 \quad (7)$$

La validité des variables retenues dans le modèle a été vérifiée à l'aide du test de Fisher. L'analyse de la variance (ANOVA) a mis en évidence un rapport élevé entre la somme des carrés de la régression et celle des résidus, ce qui se traduit par une valeur de Fisher très élevée ($F = 564\,545.7$, $F = 330.6883$, $F = 80584,71$) pour les réponses Y_1 (Tab.10), Y_2 (Tab.11) et Y_3 (Tab.12), largement supérieure à la valeur critique $F(0.05;7;2) = 19,35$. Ces résultats indiquent une excellente adéquation du modèle aux données expérimentales, avec un niveau de confiance de 95 %.

Avec : $n_1 = p - 1 = 7$; $n_2 = n - p = 2$

n_1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20
n_2													
1	161	199,5	215,7	224,6	230,2	234	235,8	239	240,5	241,9	243,9	245,9	248
2	18,5	19	19,16	19,25	19,3	19,33	19,35	19,4	19,38	19,4	19,41	19,43	19,45
3	10,1	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,7	8,66
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6	5,96	5,91	5,86	5,8
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56

Figure 6 : La valeur de F_{crit} extraite de la table de Fisher

Tableau 10: Analyses de la variance ANOVA pour la réponse Y_1 ➤ Réponse Y_1

Source	Degré(s) de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Modèle	8	4939,7746	705,682	564545,7
Résidus	2	0,0013	0,00125	Prob. > F
Total	10	4939,7759		0,0010*

➤ Réponse Y_2 **Tableau 11 :** Analyses de la variance ANOVA pour la réponse Y_2

Source	Degré(s) de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Modèle	8	3746,7184	535,245	330,6883
Résidus	2	3,2372	1,619	Prob. > F
Total	10	3749,9556		0,0030*

➤ Réponse Y_3 **Tableau 12 :** Analyses de la variance ANOVA pour la réponse Y_3

Source	Degré(s) de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Modèle	8	1,0154e+15	1,451e+14	80584,71
Résidus	2	1800000000	1,8e+9	Prob. > F
Total	10	1,0154e+15		0,0027*

2.2 Effets moyens des facteurs principaux

Les graphes ci-dessous (Fig.7) présentent l'influence de chaque facteur étudié (X_1 : H_2O_2 , X_2 : rapport N/P, et X_3 : fer) sur chaque réponse (dégradation, biodégradation et biomasse), tel que :

- **La réponse Y_1** : la pente des trois courbes est positive, ce qui confirme que la dégradation des TPHs augmente en fonction des teneurs élevées des trois facteurs ;
- **La réponse Y_2** : la pente des deux courbes est aussi positive, ce qui confirme que la biodégradation des TPHs augmente en fonction des teneurs élevées des deux facteurs : l'oxydant H_2O_2 et le rapport N/P

- **La réponse Y_3** : la pente de la droite X_1 est positive, ce qui confirme que la biomasse augmente en fonction du H_2O_2 , alors que pour la droite X_3 , la pente est négative d'où la diminution de la biomasse en fonction des teneurs élevés de fer.

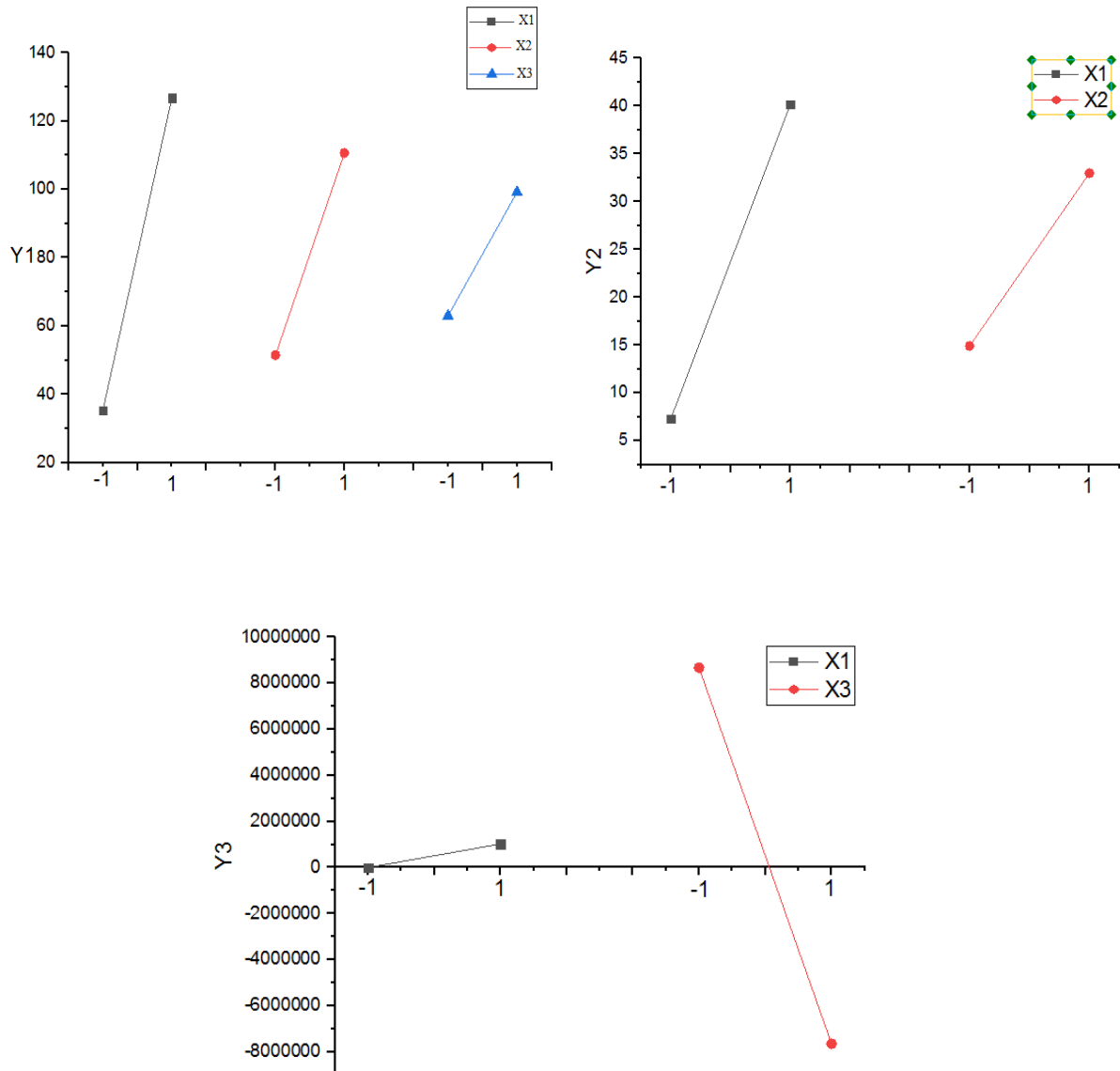


Figure 7 : L'influence des facteurs étudiés sur chaque réponse, A : Y_1 , B : Y_2 , C : Y_3

2.3 Effets moyens des facteurs et des interactions

- **Réponse Y_1** :

L'analyse du modèle ajusté présenté dans l'équation (3) révèle que la quantité de H_2O_2 (X_1) constitue le facteur principal influençant l'efficacité de dégradation des TPHs dans le sol (réponse Y_1), comme en témoigne la valeur absolue la plus élevée de son coefficient. Par ailleurs, le signe positif de ce coefficient indique qu'une augmentation de la concentration en H_2O_2 entraîne une amélioration notable du taux d'élimination des TPHs. Cette tendance a également été observée dans plusieurs études antérieures, qui rapportent une consommation

importante de H_2O_2 , soulignant son rôle actif dans les processus d'oxydation [62]. Toutefois, les travaux de : Ouriache et al. (2019), portant sur un sol contaminé par des hydrocarbures pétroliers, ont montré qu'un excès de peroxyde d'hydrogène peut entraîner une diminution de l'efficacité du processus d'oxydation des TPHs, en inhibant la réaction de Fenton-Like [66].

D'autres études aussi rapportent une baisse dégradation des TPHs à des concentrations très élevées en H_2O_2 (≥ 500 mmol/kg), en raison d'une élévation de la température du sol, nuisible pour les micro-organismes. Cette perturbation peut compromettre l'efficacité globale du traitement, en particulier en présence d'un système biotique, lorsque des mécanismes biologiques viennent compléter l'oxydation chimique [70,75].

Par contre, la teneur en fer (X_3) s'est avéré la moins influente sur le plan statistique pour la réponse Y_1 , bien que son coefficient dans l'équation 6 soit positif. Cela indique que, malgré son influence plus faible comparée aux autres facteurs, une augmentation de la teneur en fer contribue tout de même à améliorer la dégradation des TPHs. Cette observation peut s'expliquer par la capacité du fer endogène à catalyser H_2O_2 , mais reste insuffisante à générer une dégradation significative des contaminants organiques. Ces résultats sont en accord avec des études antérieures ayant montré que les oxydes de fer naturellement présents dans le sol peuvent activer le H_2O_2 ; en particulier, le fer lié à la matière organique du sol (Fe-SOM) a permis de dégrader jusqu'à 67 % des TPHs et d'éliminer entre 73 et 86 % des alcanes primaires ($C_{14}-C_{22}$), cette efficacité étant attribuée à une production accrue de radicaux hydroxyles ($HO^\bullet$), favorisant ainsi l'oxydation des polluants organiques [76].

Les résultats des effets d'interaction au niveau de confiance de 95 %, présentés dans la figure 8, révèlent l'existence d'interactions significatives. En effet, aucune des courbes correspondant aux niveaux -1 et +1 n'est parallèle, ce qui met en évidence une interaction entre l'ensemble des facteurs étudiés. À l'inverse, des lignes parallèles auraient indiqué l'absence d'interaction.

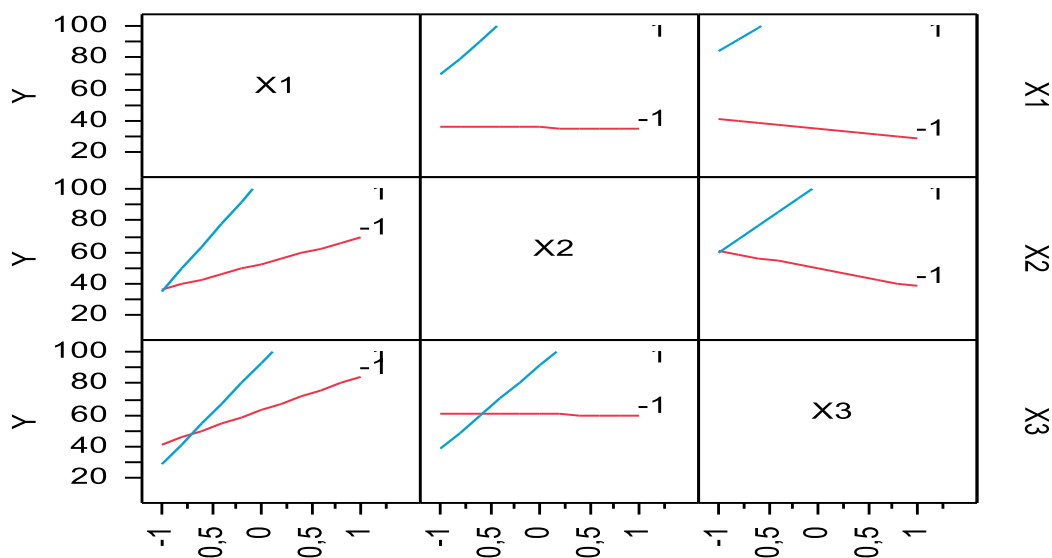


Figure 8 : Les effets d'interaction sur l'efficacité de dégradation des TPHs (réponse Y_1)

Un effet d'interaction notable a été observé entre le H_2O_2 et le fer (X_1X_3) avec un coefficient positif (+23.665), ce qui signifie que l'efficacité de l'élimination des TPHs du sol augmente avec l'augmentation de la concentration en H_2O_2 , lorsque la teneur en fer est élevée.

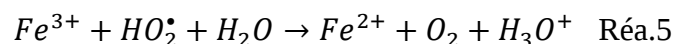
Bien que la teneur en fer (X_3) se soit avérée le facteur le moins significatif lorsqu'elle est considérée seule, son interaction avec les autres facteurs amplifie de manière significative l'efficacité du traitement.

De plus, des effets d'interaction importants ont été relevés entre le rapport N/P et le fer (X_2X_3 : +29.4475) ainsi qu'entre le H_2O_2 et le rapport N/P (X_1X_2 : +29.3025). Le signe positif du coefficient d'interaction X_2X_3 indique que l'augmentation du rapport azote/phosphore améliore la dégradation des TPHs lorsque la teneur en fer est élevée. De même, le coefficient positif de X_1X_2 signifie que l'augmentation de la concentration en H_2O_2 devient plus efficace lorsque le rapport N/P est élevé. Ces deux coefficients sont parmi les plus élevés du modèle, ce qui reflète une synergie forte entre les facteurs nutritionnels et oxydants dans le processus de traitement.

➤ Réponse Y_2 :

L'analyse du modèle ajusté présenté dans l'équation (6), correspondant à la réponse Y_2 , révèle une tendance similaire à celle observée dans la réponse Y_1 (équation 3), en ce qui concerne l'influence de la concentration en H_2O_2 (X_1), comme en témoigne la valeur absolue la plus élevée de son coefficient. Ce facteur demeure en effet celui qui contribue le plus à la

biodégradation des TPHs dans le sol, en favorisant l'apport en oxygène nécessaire aux activités métaboliques des microorganismes, notamment à travers la décomposition du H_2O_2 dans le système Fenton-like impliquant le radical perhydroxyle, selon la réaction suivante :



Cependant, à la différence de la réponse Y_1 , la teneur en fer (X_3) ne présente ici aucune influence significative sur le plan statistique pour la réponse Y_2 . Cette réponse représente une estimation de la **biodégradation**, obtenue par différence entre les teneurs en TPH restantes dans les systèmes abiotique et biotique, donc il est cohérent que le fer n'ait pas d'effet marqué (bien qu'essentiel au traitement chimique de type Fenton). En effet, les micro-organismes ne dépendent pas directement de l'apport en fer exogène dans ce contexte, ce qui rend ce facteur peu pertinent pour expliquer la seule composante biologique. Cette observation met en évidence que le fer joue un rôle plus critique dans la chimie d'oxydation (système abiotique seul ou combiné), mais non dans la biodégradation stricto sensu.

Les résultats des effets d'interaction, illustrés à la figure 9, révèlent également l'existence d'interactions significatives entre les facteurs étudiés. L'absence de parallélisme entre les courbes aux niveaux -1 et +1 confirme cette interaction.

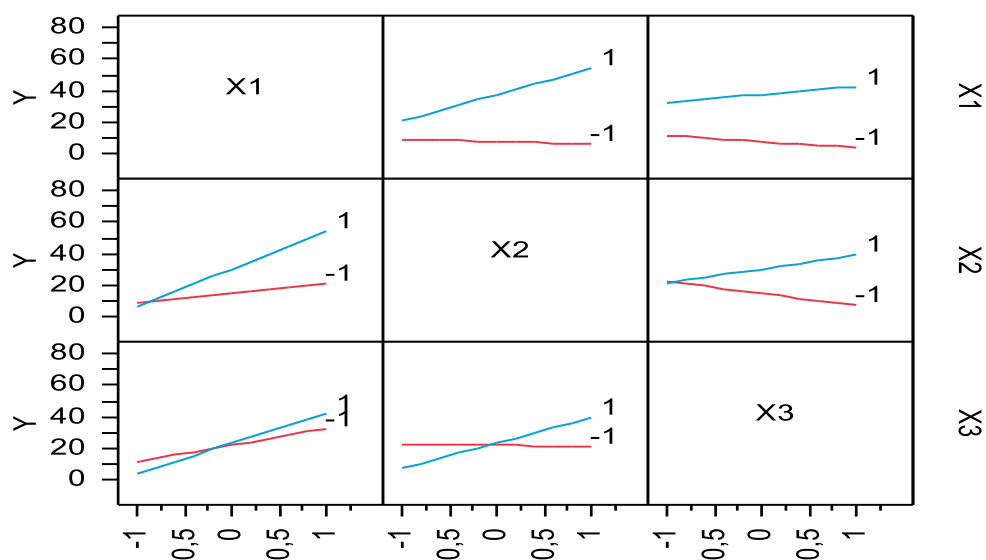


Figure 9 : Les effets d'interaction sur l'efficacité de dégradation des TPHs (réponse Y_2)

Un effet significatif a été observé entre le H_2O_2 et le fer (X_1X_3), avec un coefficient positif (+4.4). Cela signifie que, même dans la réponse Y_2 , l'efficacité de biodégradation augmente avec la concentration en H_2O_2 , lorsque la teneur en fer est élevée.

De même, des interactions importantes ont également été relevées entre le rapport N/P et le fer (X_2X_3 : +8.3625) ainsi qu'entre le H_2O_2 et le rapport N/P (X_1X_2 : +8.9475), traduisant une synergie étroite entre ces deux paramètres.

Ces résultats sont en accord avec les tendances observées de la réponse Y_1 , ce qui suggère que, même en biodégradation, une synergie subsiste entre ces différents paramètres, mettant en évidence le rôle prépondérant de la disponibilité en nutriments et en oxydant nécessaires pour l'activité microbienne dans ce traitement.

Cependant, l'ensemble des rendements d'élimination des TPHs observés dans la réponse Y_1 (Fenton-like + biostimulation) sont plus élevés que ceux de la réponse Y_2 . Cela montre que l'oxydation chimique par Fenton-like constitue le mécanisme dominant de dégradation, tandis que la biodégradation microbienne apporte une contribution complémentaire non négligeable. Le traitement chimique initie la dégradation des hydrocarbures, alors que les microorganismes interviennent de manière secondaire, mais utile, pour dégrader les composés résiduels plus résistants [75].

En somme, le couplage Fenton-like / biostimulation permet de tirer parti des deux mécanismes : une oxydation rapide et efficace, suivie d'une dégradation biologique complémentaire, aboutissant à une meilleure performance globale du traitement.

➤ **Réponse Y_3 :**

L'analyse du modèle ajusté présenté dans l'équation (7), correspondant à la réponse de la biomasse, révèle que le rapport N/P (X_2) et son interaction avec l'oxydant H_2O_2 (X_1X_2) ne présentent aucune influence significative sur le plan statistique pour la réponse Y_3 . Le stress oxydatif généré par le procédé Fenton-like peut avoir dominé l'effet du rapport N/P, inhibant les bactéries et limitant l'activité microbienne [70,75], malgré l'ajout de nutriments, rendant ainsi le rapport N/P peu influent. Cela montre que l'effet combiné du peroxyde d'hydrogène et du rapport N/P n'est pas synergique.

En sélectionnant des micro-organismes spécifiques, il a démontré une forte capacité à dégrader les TPHs et les matières organiques, qui peuvent éventuellement être transformées en matériaux inoffensifs, par exemple le CO₂ et l'eau [77]. À l'heure actuelle, une variété de micro-organismes ont été signalés capables d'utiliser les hydrocarbures pétroliers comme seule source de carbone et d'énergie, tels que *Pseudomonas*, *Achromobacter*, *Candida digboiensis*, *Micro-monospora*, *Bacillus subtilis* et *Leuconostoc mesenteroides* [78]. Cependant, dans notre cas, la réponse modérée en biomasse ainsi que le taux de biodégradation relativement limité suggèrent que les micro-organismes présents ont probablement utilisé préférentiellement la matière organique naturelle du sol comme source de carbone et d'énergie, sans pouvoir dégrader efficacement les TPHs.

De plus, la bioaugmentation reposant sur des consortiums microbiens composés de différentes bactéries fonctionnelles a montré des performances améliorées par rapport à la souche individuelle dans le traitement des sols contaminés par les TPHs [79].

Les résultats des effets d'interaction, illustrés à la figure 10, révèlent également l'existence d'interactions significatives. Toutefois, l'interaction (X_1X_2) n'étant pas significative, l'observation de courbes parallèles aux niveaux -1 et +1 confirme cette absence d'interaction.

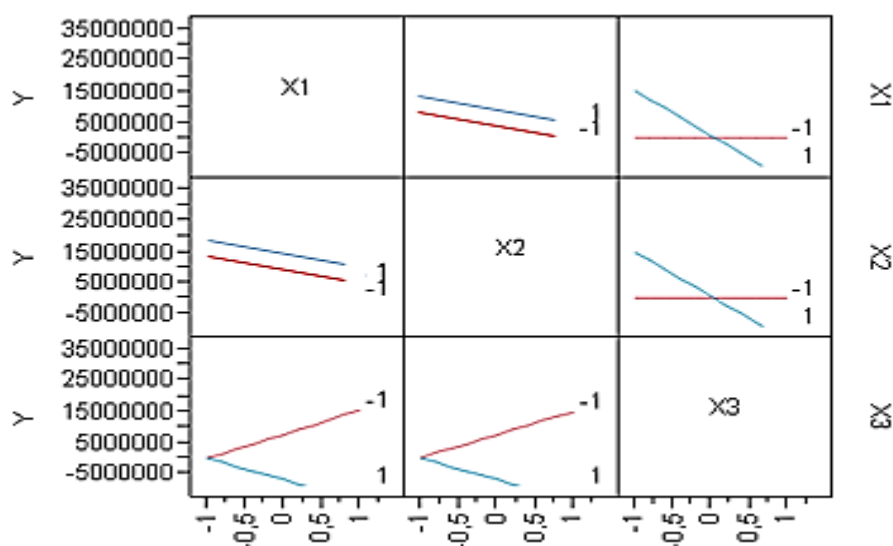


Figure 10 : Les effets d'interaction sur l'efficacité de dégradation des TPHs (réponse Y₃)

Un effet significatif a été observé entre le H₂O₂ et le fer (X₁X₃), avec un coefficient négatif (-8160017). Cela signifie que, dans ce système, la croissance microbienne diminue avec la concentration en H₂O₂, lorsque la teneur en fer est élevée.

De même, une interaction importantes a également été relevée entre le rapport N/P et le fer (X_2X_3 : -7990147) traduisant une synergie forte entre ces deux paramètres.

2.3. Fonction de désirabilité

La fonction de désirabilité est couramment utilisée pour optimiser simultanément plusieurs indicateurs de performance d'un processus. Chaque fonction de désirabilité individuelle (D) prend une valeur comprise entre 0 et 1, reflétant le niveau de satisfaction associé à une réponse (Y). Une valeur de $d = 0$ est attribuée lorsque la réponse est jugée inacceptable ($Y < Y_{\min}$), tandis qu'une valeur de $d = 1$ correspond à une réponse atteignant ou dépassant la performance maximale désirée ($Y > Y_{\max}$). Les seuils $Y_{\min}$ et $Y_{\max}$ représentent respectivement les valeurs minimale et maximale acceptables pour la réponse. Le paramètre s permet d'ajuster la sensibilité de la fonction à une augmentation de Y, en fonction de l'importance accordée à cette amélioration pour la désirabilité individuelle [51].

L'identification des conditions de fonctionnement optimales pour maximiser l'élimination des TPHs, à partir du modèle précédemment établi, a été réalisée à l'aide du profileur de réponse (Fig. 11, Fig. 12 et Fig. 13) après 3 semaines de traitement. Une valeur de désirabilité proche de 1 reflète une performance optimale d'élimination des TPHs dans le sol, traduisant une réponse très satisfaisante pour les facteurs étudiés. On observe que la désirabilité augmente de manière significative en fonction de la concentration en H_2O_2 et du rapport N/P pour les deux systèmes biotique et abiotique, tel que :

➤ **Pour la réponse Y_1** : L'efficacité maximale d'élimination, atteignant 92 %, correspond à une désirabilité de 0,99. Ce résultat a été obtenu dans les conditions suivantes : 3 mol de H_2O_2 /kg de sol sec, un rapport N/P de 10/1 et 0,5mg/L de fer endogène ;

➤ **Pour la réponse Y_2** : L'efficacité maximale d'élimination, atteignant 53 %, correspond à une désirabilité de 0,99. Ce résultat a été obtenu dans les conditions suivantes : 3 mol/kg de sol sec de H_2O_2 , un rapport N/P de 10/1 et 0,3 mol/kg de sol sec de fer ajouté (en plus du fer endogène à 0,5 mg/L).

La dose optimisée de H_2O_2 ainsi que le rapport N/P sont cohérents avec les valeurs rapportées dans d'autres études [45,62,80]. Ce résultat reste toutefois limité, car les micro-organismes nécessitent d'abord une phase d'adaptation au milieu réactionnel [75], et la durée de traitement

de seulement trois semaines pourrait ne pas être suffisante pour permettre une biodégradation optimale.

➤ **Pour la réponse Y₃ :** La biomasse maximale atteignant 34.10^6 UFC/g de sol sec, correspond à une désirabilité de 0,95. Ce résultat a été obtenu dans les conditions suivantes : 3 mol/kg de sol sec de H₂O₂, un rapport N/P de 10/1 et 0,5mg/L de fer endogène.

Selon plusieurs études, la biostimulation a montré une efficacité significative dans l'amélioration de la biodégradation des hydrocarbures pétroliers.

Une étude expérimentale en laboratoire, basée sur un sol contaminé (issu d'une installation industrielle de raffinerie grecque), a été réalisée dans trois bassins distincts (atténuation naturelle, biostimulation et biostimulation-bioaugmentation) pendant 80 jours, a montré un rendement d'élimination des TPH et des HAP de 47 % et 59 % respectivement pour la biostimulation, par rapport au processus d'atténuation naturelle, qui s'est avéré moins efficace, avec une réduction de 37 % des TPH et de 42 % des HAP [\[46\]](#).

Une autre étude expérimentale en laboratoire (depuis la raffinerie de gaz de Khangiran en Iran), réalisée sur un sol contaminé par des hydrocarbures pétroliers à une concentration initiale de 20 000 mg/kg, et conduite dans huit bioréacteurs répartis selon quatre modes distincts (atténuation naturelle, biostimulation, bioaugmentation et combinaison biostimulation-bioaugmentation), a montré une réduction des TPH de 81,9% par la biostimulation seule, en comparaison avec l'atténuation naturelle qui a atteint seulement 51,4% [\[81\]](#).

Ainsi, ces résultats confirment que la biostimulation constitue une approche rassurante pour la réhabilitation des sols contaminés, pouvant être utilisée seule dans des conditions appropriées lorsque les facteurs environnementaux sont favorables.

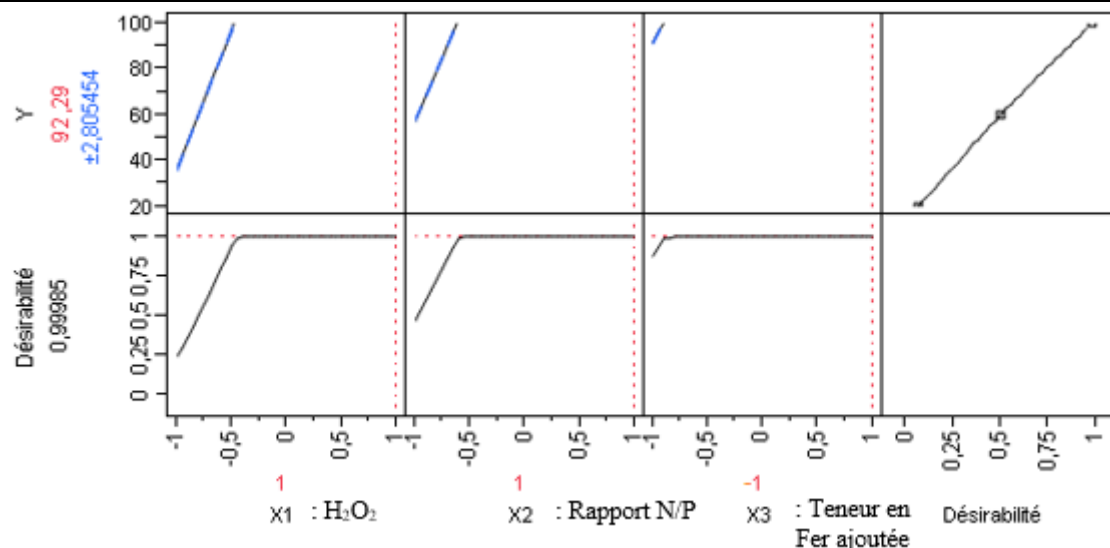


Figure 11 : Fonction de désirabilité pour la réponse Y_1

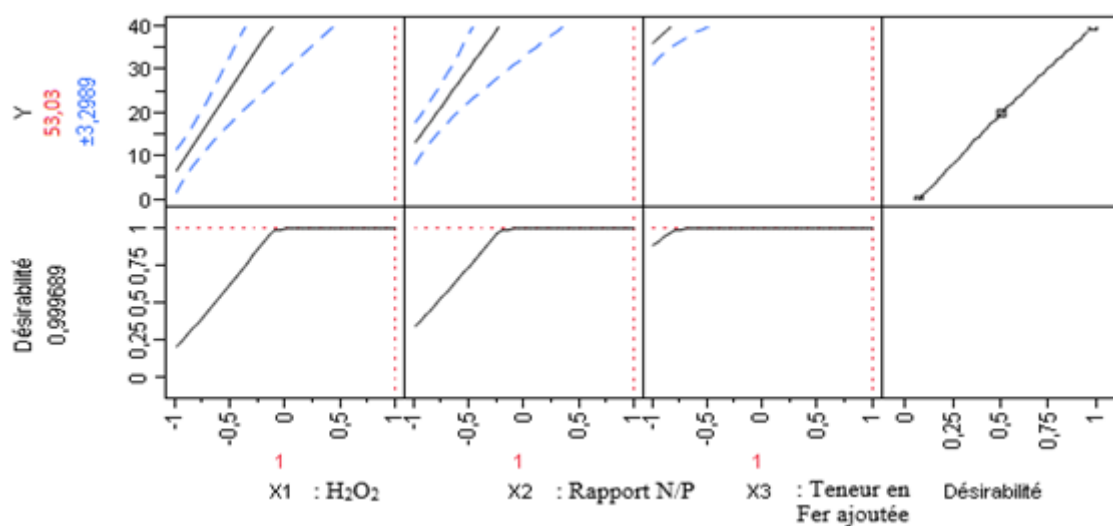


Figure 12 : Fonction de désirabilité pour la réponse Y_2

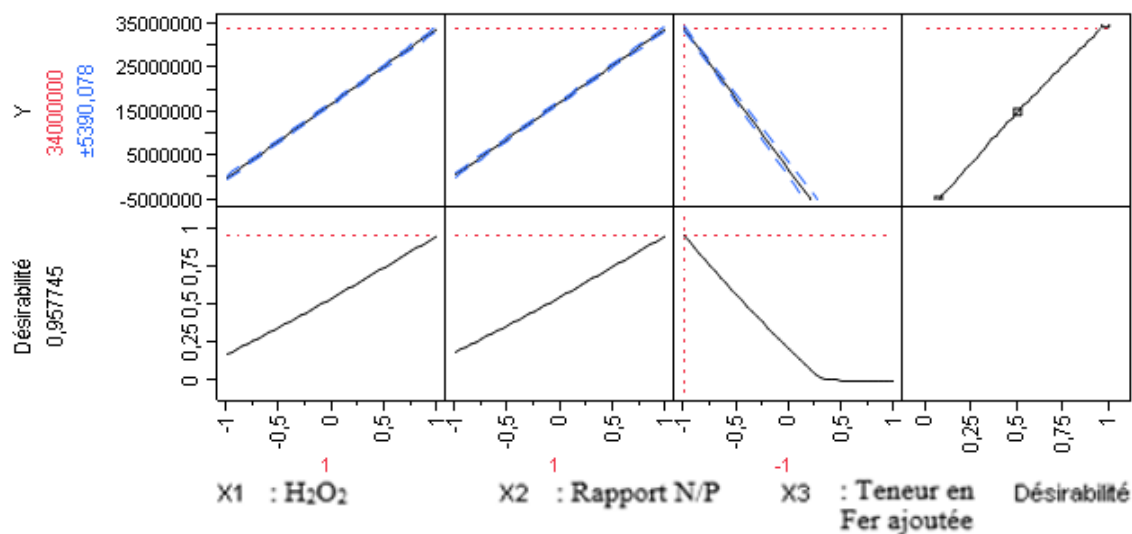


Figure 13 : Fonction de désirabilité pour la réponse Y_3

Conclusion générale

La contamination des sols par les hydrocarbures pétroliers représente une problématique environnementale majeure, particulièrement dans les régions à forte activité pétrolière comme l'Algérie. Face aux limites des procédés classiques de traitement, ce travail s'est inscrit dans une approche innovante combinant l'oxydation avancée de type Fenton-like et la biostimulation microbienne, dans le but d'améliorer l'efficacité de la remédiation tout en assurant une meilleure durabilité environnementale.

L'application d'un plan factoriel complet à trois facteurs (concentration en H_2O_2 , rapport N/P et dose de fer) a permis de modéliser et d'optimiser les conditions opératoires influençant trois réponses clés : la dégradation totale des hydrocarbures pétroliers (Y_1), la biodégradation biologique (Y_2), et la biomasse microbienne (Y_3). Les résultats obtenus démontrent des performances encourageantes, avec une dégradation maximale des TPHs atteignant 92 %, une biodégradation effective de 53 %, et une biomasse microbienne de 34×10^6 UFC/g de sol sec, soulignant la complémentarité des mécanismes chimiques et biologiques mis en œuvre.

L'étude a également confirmé le rôle catalytique du fer endogène présent dans le sol, réduisant ainsi la nécessité d'ajouts externes massifs de fer, ce qui constitue un avantage économique et environnemental non négligeable. Ce procédé hybride, appliqué à un sol réellement contaminé issu d'un ancien site de stockage pétrolier, offre ainsi une solution réaliste et prometteuse pour la réhabilitation des sols pollués par les hydrocarbures.

Enfin, cette approche expérimentale rigoureuse, appuyée sur des outils statistiques robustes tels que l'ANOVA et la régression polynomiale, constitue une base méthodologique fiable pour de futures études à plus grande échelle et pour l'optimisation de traitements appliqués à d'autres matrices polluées. Des recherches complémentaires pourraient être envisagées afin d'évaluer la transposabilité de ce procédé en conditions de terrain et d'analyser l'évolution des sous-produits de dégradation sur le long terme.

Références bibliographiques

- [1] F. A. Swartjes, “Introduction to Contaminated Site Management,” in *Dealing with Contaminated Sites*, F. A. Swartjes, Ed., Dordrecht: Springer Netherlands, 2011, pp. 3–89. doi: 10.1007/978-90-481-9757-6_1.
- [2] P. S. Hooda, Ed., *Trace Elements in Soils*, 1st ed. Wiley, 2010. doi: 10.1002/9781444319477.
- [3] A. Cachada, T. Rocha-Santos, and A. C. Duarte, “Soil and Pollution,” in *Soil Pollution*, Elsevier, 2018, pp. 1–28. doi: 10.1016/B978-0-12-849873-6.00001-7.
- [4] A. Kabata-Pendias and A. B. Mukherjee, *Trace Elements from Soil to Human*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007. doi: 10.1007/978-3-540-32714-1.
- [5] C. H. Walker, R. M. Sibly, R. M. Sibly, and D. B. Peakall, *Principles of Ecotoxicology*, 3rd Edition. CRC Press, 2005. doi: 10.1201/9781439894224.
- [6] S. Kuppusamy, N. R. Maddela, M. Megharaj, and K. Venkateswarlu, “An Overview of Total Petroleum Hydrocarbons,” in *Total Petroleum Hydrocarbons: Environmental Fate, Toxicity, and Remediation*, Cham: Springer International Publishing, 2020, pp. 1–27. doi: 10.1007/978-3-030-24035-6_1.
- [7] H. M. U. Aslam, A. Qadir, A. Ahmad, M. Aslam, M. Mumtaz, and S. R. Ahmad, “Impacts of plasticizers on riverine ecological integrity in context to sustainability challenges,” in *Microplastic Pollution: Environmental Occurrence and Treatment Technologies*, Springer, 2022, pp. 323–346. [Online].
- [8] K. T. Falih, S. F. Mohd Razali, K. N. Abdul Maulud, N. Abd Rahman, S. I. Abba, and Z. M. Yaseen, “Assessment of petroleum contamination in soil, water, and atmosphere: a comprehensive review,” *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 21, no. 13, pp. 8803–8832, Sep. 2024, doi: 10.1007/s13762-024-05622-8.
- [9] S. Kumari *et al.*, “Employing algal biomass for fabrication of biofuels subsequent to phytoremediation,” *Int. J. Phytoremediation*, vol. 25, no. 8, pp. 941–955, Jul. 2023, doi: 10.1080/15226514.2022.2122927.
- [10] W. J. Anaya, E. Berry, K. Nwabuoku, N. Quaglia, and L. Stalter, “Environmental Law Update,” *Ill ULJ*, vol. 48, p. 633, 2023, Accessed: May 27, 2025. [Online].
- [11] K.-H. Wei *et al.*, “Recent progress on in-situ chemical oxidation for the remediation of petroleum contaminated soil and groundwater,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 432, p. 128738, 2022, Accessed: May 27, 2025. [Online].
- [12] E. Koshlaf, E. Shahsavari, N. Haleyr, A. M. Osborn, and A. S. Ball, “Impact of necrophytoremediation on petroleum hydrocarbon degradation, ecotoxicity and soil bacterial community composition in diesel-contaminated soil,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 27, no. 25, pp. 31171–31183, Sep. 2020, doi: 10.1007/s11356-020-09339-2.
- [13] P. Dechamps, “The IEA World Energy Outlook 2022—a brief analysis and implications,” *Eur. Energy Clim. J.*, vol. 11, no. 3, pp. 100–103, 2023, Accessed: May 27, 2025. [Online].

- [14] G. D. Todd, R. L. Chessin, and J. Colman, *Toxicological profile for total petroleum hydrocarbons (TPH)*. US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency ..., 1999. Accessed: May 27, 2025. [Online].
- [15] J. Pinedo, R. Ibáñez, and A. Irabien, "Risk assessment of total petroleum hydrocarbons (TPHs) fractions," *Chem Eng. Trans.*, vol. 28, no. 6, 2012, Accessed: May 27, 2025. [Online].
- [16] N. Das and P. Chandran, "Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbon Contaminants: An Overview," *Biotechnol. Res. Int.*, vol. 2011, pp. 1–13, Sep. 2011, doi: 10.4061/2011/941810.
- [17] A. Truskewycz *et al.*, "Petroleum hydrocarbon contamination in terrestrial ecosystems—fate and microbial responses," *Molecules*, vol. 24, no. 18, p. 3400, 2019, Accessed: May 27, 2025. [Online].
- [18] I. C. Ossai, A. Ahmed, A. Hassan, and F. S. Hamid, "Remediation of soil and water contaminated with petroleum hydrocarbon: A review," *Environ. Technol. Innov.*, vol. 17, p. 100526, 2020, Accessed: May 27, 2025. [Online].
- [19] "Elijah, Adeoye Ademola. "A review of the petroleum... - Google Scholar." Accessed: May 27, 2025. [Online].
- [20] M. A. Hajabbasi, "Importance of soil physical characteristics for petroleum hydrocarbons phytoremediation: A review," *Afr. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 10, no. 11, pp. 394–405, 2016, Accessed: May 27, 2025. [Online].
- [21] E. Shahsavari, G. Poi, A. Aburto-Medina, N. Haleyur, and A. S. Ball, "Bioremediation Approaches for Petroleum Hydrocarbon-Contaminated Environments," in *Enhancing Cleanup of Environmental Pollutants*, N. A. Anjum, S. S. Gill, and N. Tuteja, Eds., Cham: Springer International Publishing, 2017, pp. 21–41. doi: 10.1007/978-3-319-55426-6_3.
- [22] S. J. Varjani, "Microbial degradation of petroleum hydrocarbons," *Bioresour. Technol.*, vol. 223, pp. 277–286, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2016.10.037.
- [23] J. Brzeszcz and P. Kaszycki, "Aerobic bacteria degrading both n-alkanes and aromatic hydrocarbons: an undervalued strategy for metabolic diversity and flexibility," *Biodegradation*, vol. 29, no. 4, pp. 359–407, Aug. 2018, doi: 10.1007/s10532-018-9837-x.
- [24] R. C. Prince *et al.*, "The roles of photooxidation and biodegradation in long-term weathering of crude and heavy fuel oils," *Spill Sci. Technol. Bull.*, vol. 8, no. 2, pp. 145–156, 2003, Accessed: May 27, 2025. [Online].
- [25] J. M. Salminen, P. M. Tuomi, A.-M. Suortti, and K. S. Jørgensen, "Potential for Aerobic and Anaerobic Biodegradation of Petroleum Hydrocarbons in Boreal Subsurface," *Biodegradation*, vol. 15, no. 1, pp. 29–39, Feb. 2004, doi: 10.1023/B:BIOD.0000009954.21526.e8.
- [26] T. ATSDR, "ATSDR (Agency for toxic substances and disease registry)," *Prep. Clement Int. Corp Contract*, vol. 205, pp. 88–0608, 2000.

- [27] A. I. Cañas Portilla, A. Castaño, and W. H. Organization, “Human health effects of benzene, arsenic, cadmium, nickel, lead and mercury: Report of an expert consultation,” World Health Organization. Regional Office for Europe, 2024. Accessed: May 27, 2025. [Online].
- [28] P. K. Gupta, M. Goel, S. K. Gupta, and R. N. Bhargava, “Fate, transport, and bioremediation of PAHs in experimental domain: An overview of current status and future prospects,” *Adv. Remediat. Tech. Polluted Soils Groundw.*, pp. 125–139, 2022, Accessed: May 27, 2025. [Online].
- [29] G. M. Cole, *Assessment and Remediation of Petroleum Contaminated Sites*, 1st ed. CRC Press, 2018. doi: 10.1201/9781315137810.
- [30] R. Margesin and F. Schinner, “Bioremediation (Natural Attenuation and Biostimulation) of Diesel-Oil-Contaminated Soil in an Alpine Glacier Skiing Area,” *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 67, no. 7, pp. 3127–3133, Jul. 2001, doi: 10.1128/AEM.67.7.3127-3133.2001.
- [31] K. T. Semple, B. J. Reid, and T. R. Fermor, “Impact of composting strategies on the treatment of soils contaminated with organic pollutants,” *Environ. Pollut.*, vol. 112, no. 2, pp. 269–283, Apr. 2001, doi: 10.1016/S0269-7491(00)00099-3.
- [32] E. Koshlaf and A. S. Ball, “Soil bioremediation approaches for petroleum hydrocarbon polluted environments,” *AIMS Microbiol.*, vol. 3, no. 1, p. 25, 2017, Accessed: May 27, 2025. [Online].
- [33] Y. Lv, J. Bao, and L. Zhu, “A comprehensive review of recent and perspective technologies and challenges for the remediation of oil-contaminated sites,” *Energy Rep.*, vol. 8, pp. 7976–7988, 2022, Accessed: May 27, 2025. [Online].
- [34] E. Pilon-Smits, “PHYTOREMEDIATION,” *Annu. Rev. Plant Biol.*, vol. 56, no. 1, pp. 15–39, Jun. 2005, doi: 10.1146/annurev.arplant.56.032604.144214.
- [35] A. Tsitonaki, B. Petri, M. Crimi, H. Mosbæk, R. L. Siegrist, and P. L. Bjerg, “In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater Using Persulfate: A Review,” *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 40, no. 1, pp. 55–91, Jan. 2010, doi: 10.1080/10643380802039303.
- [36] G. E. Hoag, M. C. Marley, B. L. Cliff, and P. Nangeroni, “Soil vapor extraction research developments,” in *Hydrocarbon Contaminated Soils and Groundwater*, Routledge, 2023, pp. 187–202.
- [37] C. N. Mulligan, R. N. Yong, and B. F. Gibbs, “Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review,” *Eng. Geol.*, vol. 60, no. 1–4, pp. 371–380, Jun. 2001, doi: 10.1016/S0013-7952(00)00117-4.
- [38] K. R. Reddy and C. Cameselle, Eds., *Electrochemical Remediation Technologies for Polluted Soils, Sediments and Groundwater*, 1st ed. Wiley, 2009. doi: 10.1002/9780470523650.

- [39] M. Chorom, H. S. Sharifi, and H. Motamedi, "BIOREMEDIATION OF A CRUDE OIL - POLLUTED SOIL BY APPLICATION OF FERTILIZERS," *Iran. J. Environ. Health Sci. Eng.*, vol. 7, pp. 319–326, 2010, [Online].
- [40] M. Mojarad, A. Alemzadeh, G. Ghoreishi, and M. Javaheri, "Kerosene biodegradation ability and characterization of bacteria isolated from oil-polluted soil and water," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 4, pp. 4323–4329, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.jece.2016.09.035.
- [41] M. Łebkowska *et al.*, "Bioremediation of soil polluted with fuels by sequential multiple injection of native microorganisms: Field-scale processes in Poland," *Ecol. Eng.*, vol. 37, no. 11, pp. 1895–1900, Nov. 2011, doi: 10.1016/j.ecoleng.2011.06.047.
- [42] F. M. Bento, F. A. O. Camargo, B. C. Okeke, and W. T. Frankenberger, "Comparative bioremediation of soils contaminated with diesel oil by natural attenuation, biostimulation and bioaugmentation," *Bioresour. Technol.*, vol. 96, no. 9, pp. 1049–1055, Jun. 2005, doi: 10.1016/j.biortech.2004.09.008.
- [43] J. Mair, F. Schinner, and R. Margesin, "A feasibility study on the bioremediation of hydrocarbon-contaminated soil from an Alpine former military site: Effects of temperature and biostimulation," *Cold Reg. Sci. Technol.*, vol. 96, pp. 122–128, Dec. 2013, doi: 10.1016/j.coldregions.2013.07.006.
- [44] P. Pimmata, A. Reungsang, and P. Plangklang, "Comparative bioremediation of carbofuran contaminated soil by natural attenuation, bioaugmentation and biostimulation," *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 85, pp. 196–204, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.ibiod.2013.07.009.
- [45] A. G and B. B. Kori, "Optimization of Nutrients Concentration Required for the Bioremediation of Petroleum Contaminated Soil," *Int. Res. J. Adv. Eng. Manag.*, vol. 2, no. 4, pp. 1124–1134, 2024, doi: 10.47392/IRJAEM.2024.0148.
- [46] A. Zeneli, E. Kastanaki, F. Simantiraki, and E. Gidarakos, "Monitoring the biodegradation of TPH and PAHs in refinery solid waste by biostimulation and bioaugmentation," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 3, p. 103054, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.jece.2019.103054.
- [47] G. O. Adams, P. T. Fufeyin, S. E. Okoro, and I. Ehinomen, "Bioremediation, Biostimulation and Bioaugmentation: A Review," *Int. J. Environ. Bioremediation Biodegrad.*, vol. 3, no. 1, pp. 28–39, 2015, doi: 10.12691/ijebb-3-1-5.
- [48] F. Suja *et al.*, "Effects of local microbial bioaugmentation and biostimulation on the bioremediation of total petroleum hydrocarbons (TPH) in crude oil contaminated soil based on laboratory and field observations," *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 90, pp. 115–122, May 2014, doi: 10.1016/j.ibiod.2014.03.006.
- [49] F. Colin, *Pollution localisée des sols et sous-sols par les hydrocarbures et par les solvants chlorés*. in Rapport, no. 44. Paris Londres New York: Éd. Tec & doc, 2000.
- [50] N. Kosaric, "Biosurfactants and Their Application for Soil Bioremediation," 2001.

- [51] H. Ouriache, “Remédiation d’un sol pollué par les hydrocarbures pétroliers par oxydations chimique et biologique,” Thesis, 2020. Accessed: May 27, 2025. [Online].
- [52] W. L. Straube, C. C. Nestler, L. D. Hansen, D. Ringleberg, P. H. Pritchard, and J. Jones-Meehan, “Remediation of Polyaromatic Hydrocarbons (PAHs) through Landfarming with Biostimulation and Bioaugmentation,” *Acta Biotechnol.*, vol. 23, no. 2–3, pp. 179–196, Jul. 2003, doi: 10.1002/abio.200390025.
- [53] T. M. Vogel, “Bioremédiation des sols,” *Bioprocédés Bioprod.*, Jun. 2001, doi: 10.51257/a-v1-j3982.
- [54] G. Nano, A. Borroni, and R. Rota, “Combined slurry and solid-phase bioremediation of diesel contaminated soils,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 100, no. 1–3, pp. 79–94, Jun. 2003, doi: 10.1016/S0304-3894(03)00065-7.
- [55] A. H. Khan *et al.*, “Application of advanced oxidation processes followed by different treatment technologies for hospital wastewater treatment,” *J. Clean. Prod.*, vol. 269, p. 122411, 2020, Accessed: May 27, 2025. [Online].
- [56] C. He, J. Cheng, X. Zhang, M. Douthwaite, S. Patisson, and Z. Hao, “Recent Advances in the Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds: A Review Based on Pollutant Sorts and Sources,” *Chem. Rev.*, vol. 119, no. 7, pp. 4471–4568, Apr. 2019, doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00408.
- [57] S. Parsons, *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, vol. 4. 2005. Accessed: Mar. 20, 2025. [Online].
- [58] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, and J.-F. Blais, “Procédés d’oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires,” *Rev. Sci. Eau*, vol. 22, no. 4, pp. 535–564, Oct. 2009, doi: 10.7202/038330ar.
- [59] Y. Deng and J. D. Englehardt, “Treatment of landfill leachate by the Fenton process,” *Water Res.*, vol. 40, no. 20, pp. 3683–3694, Dec. 2006, doi: 10.1016/j.watres.2006.08.009.
- [60] L. Clarizia, D. Russo, I. Di Somma, R. Marotta, and R. Andreozzi, “Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 209, pp. 358–371, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.03.011.
- [61] Y. Wu, M. Brigante, W. Dong, P. De Sainte-Claire, and G. Mailhot, “Toward a Better Understanding of Fe(III)–EDDS Photochemistry: Theoretical Stability Calculation and Experimental Investigation of 4- *tert* -Butylphenol Degradation,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 118, no. 2, pp. 396–403, Jan. 2014, doi: 10.1021/jp409043e.
- [62] P. Villegas- Guzman *et al.*, “A green solar photo-Fenton process for the elimination of bacteria and micropollutants in municipal wastewater treatment using mineral iron and natural organic acids,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 219, pp. 538–549, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.07.066.

- [63] A. Coelho, A. V. Castro, M. Dezotti, and G. L. Sant'Anna, "Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes," *J. Hazard. Mater.*, vol. 137, no. 1, pp. 178–184, Sep. 2006, doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.01.051.
- [64] E. Ferrarese, G. Andreottola, and I. A. Oprea, "Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation," *J. Hazard. Mater.*, vol. 152, no. 1, pp. 128–139, Mar. 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.06.080.
- [65] M. Usman, P. Faure, K. Hanna, M. Abdelmoula, and C. Ruby, "Application of magnetite catalyzed chemical oxidation (Fenton-like and persulfate) for the remediation of oil hydrocarbon contamination," *Fuel*, vol. 96, pp. 270–276, Jun. 2012, doi: 10.1016/j.fuel.2012.01.017.
- [66] H. Ouriache, J. Arrar, A. Namane, and F. Bentahar, "Treatment of petroleum hydrocarbons contaminated soil by Fenton like oxidation," *Chemosphere*, vol. 232, pp. 377–386, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.05.060.
- [67] R. Lin, Y. Li, T. Yong, W. Cao, J. Wu, and Y. Shen, "Synergistic effects of oxidation, coagulation and adsorption in the integrated fenton-based process for wastewater treatment: A review," *J. Environ. Manage.*, vol. 306, p. 114460, 2022, Accessed: May 27, 2025. [Online].
- [68] P. V. Nidheesh, C. Couras, A. V. Karim, and H. Nadais, "A review of integrated advanced oxidation processes and biological processes for organic pollutant removal," *Chem. Eng. Commun.*, vol. 209, no. 3, pp. 390–432, Mar. 2022, doi: 10.1080/00986445.2020.1864626.
- [69] T. G. Ambaye *et al.*, "Treatment of petroleum hydrocarbon contaminated soil by combination of electro-Fenton and biosurfactant-assisted bioslurry process," *Chemosphere*, vol. 319, p. 138013, Apr. 2023, doi: 10.1016/j.chemosphere.2023.138013.
- [70] O. Guzmán-López, M. D. C. Cuevas-Díaz, A. Martínez Toledo, M. E. Contreras-Morales, C. I. Ruiz-Reyes, and A. D. C. Ortega Martínez, "Fenton-biostimulation sequential treatment of a petroleum-contaminated soil amended with oil palm bagasse (*Elaeis guineensis*)," *Chem. Ecol.*, vol. 37, no. 6, pp. 573–588, Jul. 2021, doi: 10.1080/02757540.2021.1909003.
- [71] "Cours PEX - M1 BAC - Mohamed Skander DAAS.pdf." Accessed: May 12, 2025. [Online].
- [72] V. Jakubauskaite, A. Zukauskaite, Z. Kryzevicius, and M. J. H. Khan, "Model-centric optimisation of biochemical remediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil," *Soil Use Manag.*, vol. 40, no. 1, Jan. 2024, doi: 10.1111/sum.12983.
- [73] K. Nam, W. Rodriguez, and J. J. Kukor, "Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by biodegradation combined with a modified Fenton reaction," *Chemosphere*, vol. 45, no. 1, pp. 11–20, Oct. 2001, doi: 10.1016/S0045-6535(01)00051-0.

- [74] M. H. Børresen and A. G. Rike, “Effects of nutrient content, moisture content and salinity on mineralization of hexadecane in an Arctic soil,” *Cold Reg. Sci. Technol.*, vol. 48, no. 2, pp. 129–138, May 2007, doi: 10.1016/j.coldregions.2006.10.006.
- [75] L. Zhen *et al.*, “Succession of microbial communities and synergetic effects during bioremediation of petroleum hydrocarbon-contaminated soil enhanced by chemical oxidation,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 410, p. 124869, May 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124869.
- [76] J. Xu, X. Fan, F. Huang, and X. Li, “Iron bound to soil organic matter catalyzes H₂O₂ to oxidize crude oil in soil,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 322, pp. 516–524, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.10.018.
- [77] G. A. Silva-Castro, B. Rodelas, C. Perucha, J. Laguna, J. González-López, and C. Calvo, “Bioremediation of diesel-polluted soil using biostimulation as post-treatment after oxidation with Fenton-like reagents: Assays in a pilot plant,” *Sci. Total Environ.*, vol. 445–446, pp. 347–355, Feb. 2013, doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.12.081.
- [78] V. S. Cerqueira, E. B. Hollenbach, F. Maboni, F. A. O. Camargo, M. D. C. R. Peralba, and F. M. Bento, “Bioprospection and selection of bacteria isolated from environments contaminated with petrochemical residues for application in bioremediation,” *World J. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 28, no. 3, pp. 1203–1222, Mar. 2012, doi: 10.1007/s11274-011-0923-z.
- [79] A. B. Guerra *et al.*, “Metagenome enrichment approach used for selection of oil-degrading bacteria consortia for drill cutting residue bioremediation,” *Environ. Pollut.*, vol. 235, pp. 869–880, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.envpol.2018.01.014.
- [80] I. LAKEHAL, I. MOUMED, A. NAMANE, and J. ARRAR, “Treatment of Petroleum Hydrocarbon Contaminated Soil by Fenton-Like and Biological Oxidation-Semi-Pilot Scale Application”, Accessed: Jun. 12, 2025. [Online].
- [81] M.-S. Safdari *et al.*, “Development of bioreactors for comparative study of natural attenuation, biostimulation, and bioaugmentation of petroleum-hydrocarbon contaminated soil,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 342, pp. 270–278, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.jhazmat.2017.08.044.

Annexes

Annexe 1 : Présentation de Naftal : Site Caroubier



En 2005, le nouveau centre carburant a été mis en service. Son activité principale est la fourniture, le stockage et la distribution de carburants (essence super/ordinaire/sans plomb, diesel et liqueur blanche).

Le centre a une superficie totale de 20 hectares. Les installations existantes du centre sont traditionnellement constituées de réservoirs dans des cuves de stockage, de stations de chargement de wagons, de stations de chargement de camions d'hydrocarbures et de pompes d'alimentation.

Volume des activités :

Le centre approvisionne actuellement ses produits via deux pipelines de 16 pouces, des camions

Le centre carburant assure :

- Réception d'hydrocarbures liquides par canalisations.
- Transport d'hydrocarbures liquides par camions et wagons.
- Stockage d'hydrocarbures liquides dans des réservoirs atmosphériques hors sol.
- Remplir la citerne d'hydrocarbures liquides.
- Transfert interne d'hydrocarbures via des canalisations d'un réservoir à l'autre.

Description du parc de stockages carburants :

Le parc de stockage actuel du Centre 1169 est composé de 20 cuves d'une capacité de stockage de 86 000 m³. Le centre caroubier contient deux types de bacs :

Bacs couvert fixe : Utilisé pour le stockage de gasoil.

Bacs de toit fixe avec écran flottant : Utilisé pour stocker l'essence.

Description des retentions des bacs de stockage :

Tous les produits vulnérables sont dans un endroit hermétiquement fermé et peuvent être confinés en cas de fuite. Ce n'est pas seulement le cas pour les réservoirs d'hydrocarbures situés dans des réservoirs, mais également pour les pompes à carburant.

Il y a 7 réservoirs à hauteur centrale (certains réservoirs sont divisés), ce qui limite les emplacements de transplantation de conteneurs

Annexe 2 : Caractéristiques du sol

❖ **Humidité :**

L'humidité est déterminée selon la norme AFNOR (NF X31-102). Le principe est un séchage à l'étuve à 105°C d'une masse donnée de l'échantillon du sol pendant 24h.

L'humidité du sol est définie comme étant la différence entre la masse de la prise d'essai de l'échantillon du sol avant et après séchage (m_f) rapportée à la masse initiale (m_i)

$$Hu(\%) = (m_0 - m_1) / m_0$$

Où :

m_i : la masse, en gramme, de la prise d'essai avant séchage.

m_f : la masse, en gramme, de la prise d'essai après séchage.

❖ **Matière Organique :**

La matière organique est mesurée selon la norme (NF X 31-071). On met dans l'étuve à 105°C pendant 1h, une masse bien déterminée d'un échantillon du sol, ensuite on l'introduit dans un four à 550°C pendant 20min, la matière organique totale est égale à :

$$MO(\%) = (m_1 - m_2) / m_0$$

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

m_1 : masse de la prise d'essai après séchage (dans l'étuve) (g) ;

m_2 : masse de la prise d'essai après calcination (g) ;

MO : taux de la matière organique (%) (kg de MO/ kg solide).

❖ **Dosage du carbone organique :**

• **Réactifs utilisés**

- Acide sulfurique concentré, H_2SO_4 ;
- Solution de bichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ à 8% (0,2 N) ;
- Sel de Mohr (sulfate d'ammonium-fer II hexahydraté) ;
- Fluorure de sodium en poudre (NaF) ;
- Diphenylamine.

- **Préparation de la solution de diphénylamine :**

Dissoudre 0,5g de diphénylamine dans 60mL de l'acide sulfurique concentré, le verser ensuite dans 40mL d'eau distillée.

- **Préparation de la solution de sel de Mohr :**

- Dissoudre 78,5g de sel de Mohr dans 500mL d'eau distillée chaude, refroidir à l'abri de l'air
- Ajouter 20mL d'acide sulfurique concentré et compléter à 1000mL.

- **Mode opératoire :**

- Peser 0,5g de terre séchée ;
- Mettre la prise d'essai dans un ballon de 250mL ;
- Ajouter 10mL de bichromate de potassium et 15mL de H₂SO₄ concentré ;
- Couvrir le ballon d'un verre de montre ;
- Porter le ballon sur un chauffe ballon ;
- Après la chute de la première goutte d'eau, compter 5 minutes et retirer le ballon ;
- Laisser refroidir ;
- Transvaser le contenu du ballon dans une fiole de 100mL et ajuster à 100 mL avec de l'eau distillée ;
- Pipeter 20mL de la solution et transvaser dans un erlen ;
- Ajouter :
 - 150mL d'eau distillée ;
 - Une pince de NaF ;
 - 3 à 4 gouttes de solution de diphénylamine ;
- En agitant, titrer avec la solution de sel de Mohr jusqu'à obtention d'une couleur bleu verte ;
- Refaire la même opération avec un témoin (sans terre fine).

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

$$\text{CO \%} = (y - x) \cdot 0.615 / P$$

Où :

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

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

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

P : prise d'essai en g.

❖ **Dosage de fer :**

Verrerie :

Fioles jaugées 50, 100 ml (classe A).

Pipettes jaugées 1, 2, 3, 4, 10, 50 ml (classe A).

Bécher 250 ml (classe A).

Appareillage :

Spectrophotomètre (exemple de réglage du modèle VARIAN 575)

Flamme air-acétylène oxydante, débits : air : 7,51/min C_2H_2 : 3,51/min

Lampe à cathode creuse au fer ; longueur d'onde : 248,3 nm, fente (slit) : 0,5 nm, intensité de la lampe : 5 mA

Réactifs :

Eau déminéralisée ultra pure résistivité 18,2 M Ω .m.(par ex. Milli-Q).

Solution mère à 1 g/l de fer : (par ex. TitrisolMerck).

❖ **Extraction des Hydrocarbures du sol par ULTRASON :**

L'extraction des hydrocarbures du sol a été réalisée dans un ULTRASON de modèle BIOBLOCK scientifique (88155) en se basant sur la méthode de bi-lavage :

- On prend 2g du sol pollué à analyser dans un Erlen de 50ml ;
- Mélanger avec 1,5 g de sulfate de sodium Na_2SO_4 ;
- Ajouter 12ml de solvant dichlorométhane CH_2Cl_2 ;
- Mettre l'Erlen dans un Bain marie d'eau distillée contenue dans la cuve de l'ULTRASON pendant 10min pour un deuxième lavage ;
- Le mélange (extrait-solvant) est filtré à l'aide d'un papier filtre ordinaire dans un tube bien fermé, puis le contenu du tube est distillé à l'aide d'un ballon dans un ROTAVAPOR à 40°C ;

Après distillation, l'extrait est laissé à sécher pour être ensuite pesé. La quantité d'hydrocarbures pétroliers extraite est déterminée par différence avec la masse du ballon pesée initialement (à vide).

❖ **Dosage des nutriments :**

➤ **Dosage des nitrites :**

• **Réactifs utilisés :**

Acide orthophosphorique concentré H_3PO_4 ;

Sulfanilamide $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$;

Dichlorure de N-(1-naphtyl) éthylène diamine (DNED) ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, 2HCl);

Nitrite de sodium NaNO_2 .

- **Préparation du Réactif de Diazotation**

Introduire dans une fiole de 250 ml, contenant 150ml d'eau distillée, 25ml d'acide orthophosphorique concentré ;

Ajouter 10g de sulfanilamide ;

Ajouter après dissolution, 0.5 g de DNED ;

Une fois le mélange totalement dissous, compléter à 250ml avec de l'eau distillée ;

Mettre le réactif dans un flacon brun et le conserver à 4°C à l'abri de la lumière.

- **Courbe d'étalonnage :**

Préparer une solution de 100 mg/L et la diluer à 1/100 ;

Réaliser des dilutions de manière à obtenir des solutions de concentrations 10,30, 50, 70, 90 et $100\mu\text{g}$ de NO_2^-

Prélever à l'aide d'une pipette 20ml d'échantillon et l'introduire dans un tube à essai

Ajouter 0.4ml du réactif de diazotation dans chaque solution préparée et homogénéisée ;

Attendre 10min environ et effectuer les mesures à la longueur d'onde $\lambda=537\text{ nm}$;

Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous :

DO	0	0,013	0,032	0,052	0,078	0,100	0,110
NO_2^- (mg/L)	0	0,001	0,030	0,050	0,070	0,090	0,100

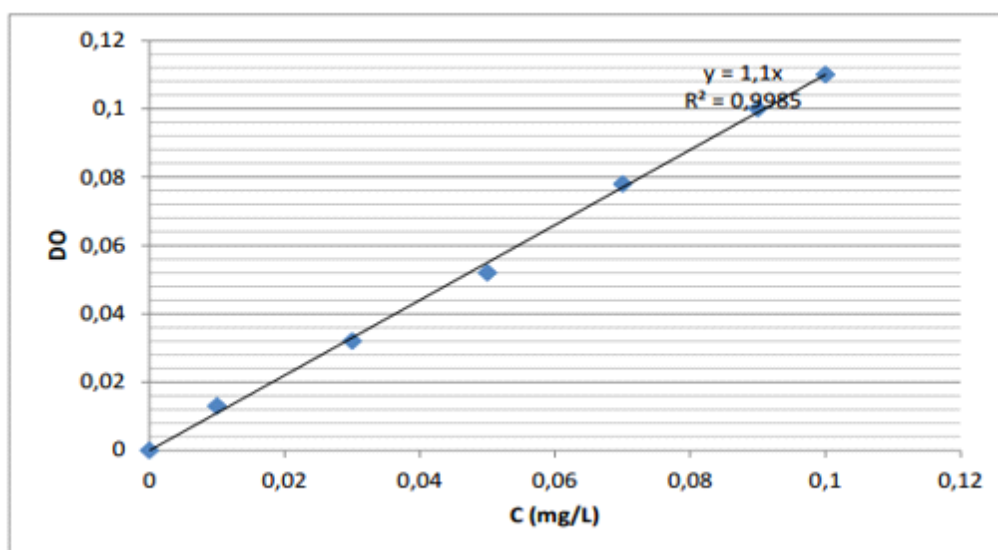


Figure 14 : Courbe d'étalonnage des Nitrites

➤ **Dosage des nitrates :**

• **Réactifs utilisés :**

Acide sulfurique H_2SO_4 ($d=1.84$) ;

Phénol $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$;

Ammoniaque NH_3 ;

Nitrate de potassium KNO_3 ;

• **Préparation du réactif sulfophénique :**

Dissoudre 12g du phénol dans 144ml d'acide sulfurique ;

Mettre le mélange au bain marie pendant 2h pour que la réaction soit totale ;

Conserver le réactif dans un flacon brun.

• **Courbe d'étalonnage :**

- Préparer une solution étalon de 1g/L de NO_3^- ;
- Réaliser des dilutions de manière à obtenir des solutions de concentrations 10, 30, 50, 70, 90 et 100 mg/L ;
- Prélever à l'aide d'une pipette 5ml d'échantillon et l'introduire dans un bécher
- Evaporer à sec ;
- Laisser refroidir et ajouter 2ml du réactif sulfophénique ;
- Attendre 10min et ajouter ensuite 10ml d'eau distillée et un volume d'ammoniaque de 10 à 15 ml qui dévoile une coloration jaune, compléter à 50ml avec de l'eau distillée
- Réaliser la lecture sur le spectromètre à la longueur d'onde $\lambda=440 \text{ nm}$;

- Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous :

DO	0	0.050	0.196	0.306	0.392	0.524	0.598
NO₃²⁻ (mg/L)	0	10.000	30.000	50.000	70.000	90.000	100.000

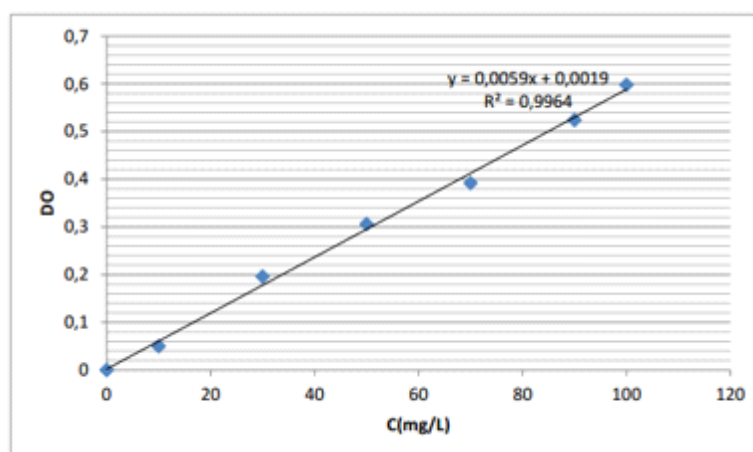


Figure 15 : Courbe d'étalonnage de Nitrates

➤ **Dosage de l'azote ammoniacal :**

- **Réactifs utilisés :**

Iodure de potassium KI ;

Dichlorure de mercure HgCl₂ ;

Hydroxide de sodium NaOH ;

Tartrate double de potassium et de sodium (C₄H₄O₆KNa, 4H₂O) ;

Chlorure d'ammonium NH₄Cl

- **Préparation du réactif Nessler :**

Dissoudre 50 g d'iodure de potassium dans 35ml d'eau distillée ;

Ajouter une quantité suffisante de solution saturée de dichlorure de mercure jusqu'à ce qu'un léger précipité subsiste ; introduire 400ml de solution d'hydroxyde de sodium 9N ;

Ajuster le volume à 1L ;

Laisser reposer, décanter.

- **Préparation du tartrate double de potassium et de sodium :**

Dissoudre 125g de tartrate double de sodium et de potassium dans 250ml d'eau chaude ;

Après refroidissement, ajouter 12,5 ml de réactif Nessler ;

Laisser reposer 2jours environ, puis filtrer ;

A conserver ensuite au réfrigérateur.

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

Dissoudre 2.97 g de chlorure d'ammonium de l'eau distillée ;

Compléter à 100ml avec de l'eau distillée en fiole jaugée ;

La solution obtenue est ensuite diluée au 1/10 ;

À conserver au réfrigérateur.

- **Courbe d'étalonnage :**

Dans une série de fioles jaugées de 50ml, introduire les quantités de solution étalon de l'azote ammoniacal suivants : 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20 et 25 ml ;

Compléter à 50ml avec de l'eau distillée et ajouter 2ml de la solution de tartrate puis mélanger ;

Ajouter 2ml du réactif Nessler puis mélanger à nouveau ;

Attendre 10min et effectuer les mesures de spectromètre à la longueur d'onde $\lambda=420\text{nm}$;

Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous :

DO	0	0,003	0,006	0,014	0,029	0,04	0,054	0,060
$\text{NH}_4^+(\text{mg/L})$	0	0,200	0,400	1,000	2,000	3,000	4,000	5,000

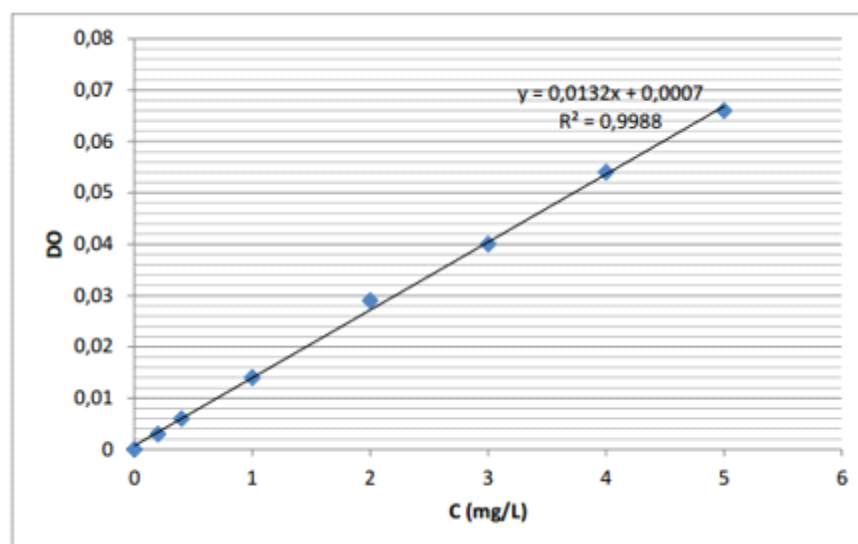


Figure 16 : Courbe d'étalonnage de l'Azote ammoniacal

➤ **Dosage du Phosphore :**

- **Réactifs utilisés :**

Acide ascorbique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$;

Acide sulfurique H_2SO_4 (9N) ;

Tartrate d'antimoine et de potassium ;

Paramolybdate d'ammonium ;

Dihydrogénophosphate de potassium KH_2PO_4

- **Préparation de la solution molybdate acide :**

Dissoudre 13g de tartrate d'antimoine et de potassium dans 100ml d'eau distillée

Diluer 230ml de H_2SO_4 (9N) dans 70 ml d'eau distillée puis l'ajouter à la solution précédente.

Ajouter au mélange la solution suivante : dissoudre 0.35g de paramolybdate d'ammonium dans 100ml d'eau distillée.

- **Préparation de la solution ascorbique**

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

Préparation de la solution étalon :

Dissoudre 0.2197 g de KH_2PO_4 dans 800 ml d'eau distillée, ajouter 10 ml d'acide sulfurique (4.5 M) puis compléter à 1000ml avec de l'eau distillée (solution mère 50mg/L de P) ;

- **Courbe d'étalonnage :**

Dans une série de fioles jaugées de 50ml, faites une dilution de la solution fille (2mg/L) correspondant aux concentrations suivantes : 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 mg/L ; ajuster à 50ml de l'eau distillée, puis prélever de chaque fiole un volume équivalent à 40ml

Ajouter 1ml de la solution d'acide ascorbique + 2ml de la solution de molybdate acide une couleur bleue apparaîtra, attendre 30 min, la lecture des densités optiques peut s'effectuer à l'aide d'un spectromètre à une longueur d'onde égale à 880nm ;

Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous :

DO	0	0,025	0,082	0,153	0,237	0,347	0,428
C(p) (mg/L)	0	0,2	0,4	1,0	2,0	4,0	5,0

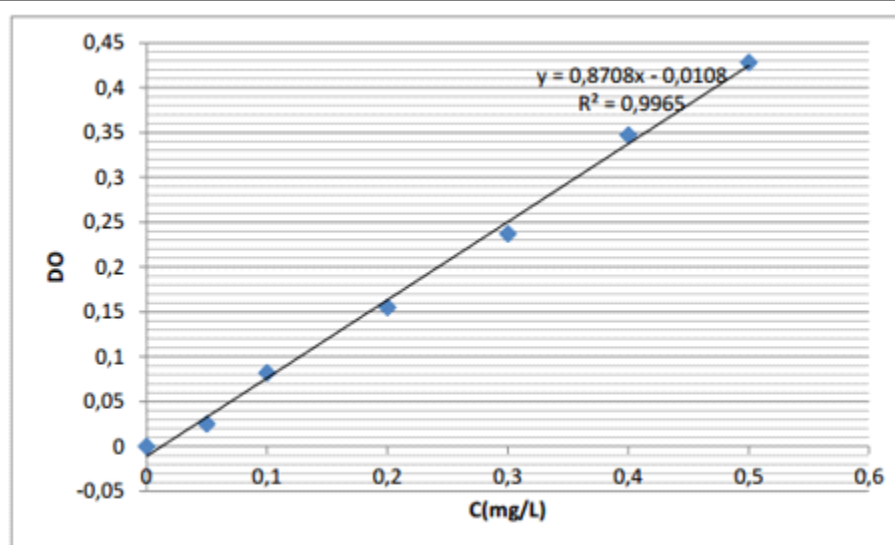


Figure 17 : Courbe d'étalonnage du phosphore

Annexe 3 : Table de Student

v	P									
	0.60	0.70	0.80	0.90	0.95	0.975	0.990	0.995	0.999	0.9995
1	0.325	0.727	1.376	3.078	6.314	12.71	31.82	63.66	318.3	636.6
2	0.289	0.617	1.061	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	22.33	31.60
3	0.277	0.584	0.978	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	10.22	12.94
4	0.271	0.569	0.941	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	7.173	8.610
5	0.267	0.559	0.920	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	5.893	6.859
6	0.265	0.553	0.906	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	5.208	5.959
7	0.263	0.549	0.896	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499	4.785	5.405
8	0.262	0.546	0.889	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	4.501	5.041
9	0.261	0.543	0.883	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	4.297	4.781
10	0.260	0.542	0.879	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169	4.144	4.587
11	0.260	0.540	0.876	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106	4.025	4.437
12	0.259	0.539	0.873	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055	3.930	4.318
13	0.259	0.538	0.870	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012	3.852	4.221
14	0.258	0.537	0.868	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977	3.787	4.140
15	0.258	0.536	0.866	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947	3.733	4.073
16	0.258	0.535	0.865	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921	3.686	4.015
17	0.257	0.534	0.863	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898	3.646	3.965
18	0.257	0.534	0.862	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878	3.611	3.922
19	0.257	0.533	0.861	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861	3.579	3.883
20	0.257	0.533	0.860	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845	3.552	3.850
21	0.257	0.532	0.859	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831	3.527	3.819
22	0.256	0.532	0.858	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819	3.505	3.792
23	0.256	0.532	0.858	1.319	1.714	2.069	2.500	2.807	3.485	3.767
24	0.256	0.531	0.857	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797	3.467	3.745
25	0.256	0.531	0.856	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787	3.450	3.725
26	0.256	0.531	0.856	1.315	1.706	2.056	2.479	2.779	3.435	3.707
27	0.256	0.531	0.855	1.314	1.703	2.052	2.473	2.771	3.421	3.690
28	0.256	0.530	0.855	1.313	1.701	2.048	2.467	2.763	3.408	3.674
29	0.256	0.530	0.854	1.311	1.699	2.045	2.462	2.756	3.396	3.659
30	0.256	0.530	0.854	1.310	1.697	2.042	2.457	2.750	3.385	3.646
32	0.256	0.530	0.853	1.309	1.694	2.037	2.449	2.738	3.365	3.622
34	0.255	0.529	0.852	1.307	1.691	2.032	2.441	2.728	3.348	3.601
36	0.255	0.529	0.852	1.306	1.688	2.028	2.434	2.719	3.333	3.582
38	0.255	0.529	0.851	1.304	1.686	2.024	2.429	2.712	3.319	3.566
40	0.255	0.529	0.851	1.303	1.684	2.021	2.423	2.704	3.307	3.551
50	0.255	0.528	0.849	1.298	1.676	2.009	2.403	2.678	3.261	3.496
60	0.254	0.527	0.848	1.296	1.671	2.000	2.390	2.660	3.232	3.460
70	0.254	0.527	0.847	1.294	1.667	1.994	2.381	2.648	3.211	3.435
80	0.254	0.527	0.846	1.292	1.664	1.990	2.374	2.639	3.195	3.415
90	0.254	0.526	0.846	1.291	1.662	1.987	2.368	2.632	3.183	3.402
100	0.254	0.526	0.845	1.290	1.660	1.984	2.365	2.626	3.174	3.389
200	0.254	0.525	0.843	1.286	1.653	1.972	2.345	2.601	3.131	3.339
500	0.253	0.525	0.842	1.283	1.648	1.965	2.334	2.586	3.106	3.310
∞	0.253	0.524	0.842	1.282	1.645	1.960	2.326	2.576	3.090	3.291

Annexe 4 : Table de Fisher

	v_1											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14
1	161	200	216	225	230	234	237	239	241	242	244	245
2	18.5	19.0	19.2	19.2	19.3	19.3	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4
3	10.1	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.74	8.71
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.91	5.87
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.68	4.64
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.00	3.96
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.57	3.53
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.28	3.24
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.07	3.03
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.91	2.86
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.79	2.74
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.69	2.64
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.60	2.55
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.53	2.48
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.48	2.42
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.42	2.37
17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.38	2.33
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.34	2.29
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.31	2.26
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.28	2.22
21	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37	2.32	2.25	2.20
22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.23	2.17
23	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44	2.37	2.32	2.27	2.20	2.15
24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.18	2.13
25	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.28	2.24	2.16	2.11
26	4.23	3.37	2.98	2.74	2.59	2.47	2.39	2.32	2.27	2.22	2.15	2.09
27	4.21	3.35	2.96	2.73	2.57	2.46	2.37	2.31	2.25	2.20	2.13	2.08
28	4.20	3.34	2.95	2.71	2.56	2.45	2.36	2.29	2.24	2.19	2.12	2.06
29	4.18	3.33	2.93	2.70	2.55	2.43	2.35	2.28	2.22	2.18	2.10	2.05
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.09	2.04
32	4.15	3.29	2.90	2.67	2.51	2.40	2.31	2.24	2.19	2.14	2.07	2.01
34	4.13	3.28	2.88	2.65	2.49	2.38	2.29	2.23	2.17	2.12	2.05	1.99
36	4.11	3.26	2.87	2.63	2.48	2.36	2.28	2.21	2.15	2.11	2.03	1.98
38	4.10	3.24	2.85	2.62	2.46	2.35	2.26	2.19	2.14	2.09	2.02	1.96
40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	2.00	1.95
50	4.03	3.18	2.79	2.56	2.40	2.29	2.20	2.13	2.07	2.03	1.95	1.89
60	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	2.04	1.99	1.92	1.86
70	3.98	3.13	2.74	2.50	2.35	2.23	2.14	2.07	2.02	1.97	1.89	1.84
80	3.96	3.11	2.72	2.49	2.33	2.21	2.13	2.06	2.00	1.95	1.88	1.82
90	3.95	3.10	2.71	2.47	2.32	2.20	2.11	2.04	1.99	1.94	1.86	1.80
100	3.94	3.09	2.70	2.46	2.31	2.19	2.10	2.03	1.97	1.93	1.85	1.79
∞	3.84	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.88	1.83	1.75	1.69