

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



المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
Ecole Nationale Polytechnique

Département de Génie Chimique

Projet de Fin d'Etudes
En vue de l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique

Thème

Pollution des sols par les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)

Etudié par :

**Naïla BOUAYED
Nesma FLICI**

Dirigé par :

F. KIES

Soutenu le 23 juin 2013 devant le jury composé de :

F. MOHELLEBI	Maître de conférences (ENP)	Présidente
J. ARRAR	Maître de conférences (ENP)	Examinatrice
S. HADDOUM	Maître assistante (ENP)	Examinatrice
F. KIES	Maître de conférences (ENP)	Directrice

Promotion Juin 2013

ملخص

يستهدف هذا العمل دراسة التربة الملوثة بالهيدروكربونات العطرية المتعددة الحلقات. في الجزء الأول استعرضنا الجوانب النظرية للموضوع ثم ذكرنا النتائج التجريبية في الجزء الثاني. بعد دراسة الخصائص الفيزيائية و الكيميائية التي تميزت بها التربة, اختبرنا ظاهرة امتزاز النفثالين عليها. أظهرت النتائج أن امتزاز النفثالين على التربة يخضع لحركية من الدرجة الثانية و يوصف بالإزوححرارية من نوع "لانجموير" كما أظهرت أثر بعض العوامل في سيرها. و أخيرا، تم وضع طريقة "فنتون لايك" لعلاج تربة ملوثة اصطناعيا بالنفثالين و النتائج المستخلصة أثبتت فعالية هذه الطريقة.

الكلمات المفتاحية : التربة ، النفثالين ، الامتزاز ، حركية الامتزاز ، إزوححرارية الامتزاز ، "فنتون لايك"

Résumé

Ce travail a pour objet l'étude de la pollution du sol par les HAP. Dans la première partie, une revue bibliographique englobant tous les aspects théoriques relatifs à ce sujet a d'abord été présentée. Dans la deuxième partie, une caractérisation physico-chimique d'un sol prélevé au niveau de l'ENP a été effectuée, et des essais d'adsorption d'un HAP (naphtalène) ont été conduits sur ce sol en mode batch. Ces essais ont permis de mettre en évidence l'existence de ce phénomène et de trouver les lois qui le régissent. En effet, les résultats obtenus ont montré que l'adsorption du naphtalène sur le sol suit une cinétique de pseudo-second ordre, que l'isotherme d'adsorption peut être décrite par le modèle empirique de Langmuir. L'influence de divers paramètres (concentration initiale, granulométrie, matière organique) sur l'adsorption du naphtalène a été étudiée. Dans la dernière partie, une technique de dépollution par Fenton-like a été appliquée pour traiter un sol artificiellement pollué par du naphtalène, et s'est avérée efficace avec des rendements de dépollution élevés.

Mots-clés : Sol, naphtalène, adsorption, cinétique, isothermes, Fenton-like.

Abstract

This paper aims to study PAH-contaminated soils. An overview of the theoretical background of the soil pollution was firstly presented in the first part, then, all the experiments and the results were reported in the second part. After a physicochemical characterization of the soil chosen for the study, batch adsorption tests were conducted taking the naphthalene as a pollutant. These tests showed that the adsorption of the naphthalene on the soil was described by a pseudo-second order kinetics and a Langmuir isotherm model. Besides, the influence of various parameters (such as: initial concentration, particle size distribution, soil organic matter) on the adsorption phenomenon was studied. Finally, a Fenton-like treatment was settled to remediate an artificially contaminated soil and was observed to be effective with high removal yields.

Keywords : Soil, naphthalene, adsorption, kinetics, isotherms, Fenton-like treatment.

REMERCIEMENTS

Notre projet a été réalisé au sein du Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles dirigé par le Professeur C.E. Chitour, sous la direction de Mlle F. Kies que nous tenons à remercier en premier lieu pour sa disponibilité, son expertise technique et scientifique, ses conseils avisés, et son soutien permanent qui nous ont permis de mener à bien notre étude.

Nous tenons à remercier Mme F. Mohellebi, maître de conférences et directrice du département de Génie Chimique, qui a su nous offrir un cadre de travail sérieux et agréable durant les trois années passées au sein du Génie Chimique, et qui nous fait l'honneur de présider le jury.

Nous remercions également Mlle J. Arrar, maître de conférences au département de Génie de l'Environnement, et Mme S. Haddoum, maître assistante au département de Génie Chimique, d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer notre travail.

Nos remerciements s'adressent aussi aux enseignants et aux techniciens des départements de Génie Chimique, Génie de l'Environnement, et Génie Minier, plus particulièrement : Mlle J. Arrar, Mr Bouarab, Mr Ould-Hammou, Radia, et Djafar qui nous ont apporté leur précieuse aide.

Un grand merci à Mr Boussahel pour son savoir-faire, sa disponibilité et sa bonne humeur.

Merci à l'ensemble des enseignants de l'Ecole Nationale Polytechnique et spécialement à ceux du département de Génie Chimique, pour leurs enseignements et leur encadrement, tout au long de notre cursus.

Enfin, nous remercions nos familles et nos amis, ainsi que tous ceux qui nous ont aidés et qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail

A mes parents qui m'ont aidée et soutenue tout au long de mon cursus

A Ryad pour son aide morale et physique.

A mes chères sœurs, Naila et Nariméne

A mon beau frère Hocine en le remerciant pour son aide et ses conseils

A mon adorable nièce, Noha. Ainsi qu'à toute ma famille.

A mes amis : Soraya, Fella, Manel, Imene, Kawter, Mounira, Isma, Mehdi, Walid, Meriem, Sidahmed,
Samia, Leila.

A celle avec qui j'ai partagé ce travail dans la joie et la bonne humeur, Naila.

Nesma

DEDICACES

Je dédie ce travail à ma famille,

*A mes très chers parents qui m'ont transmis l'amour du travail et qui ont su
m'encourager tout au long de mon cursus,*

A mes sœurs, Nacima et Rafika qui m'ont toujours soutenue,

A mes beaux-frères qui ont toujours été de bon conseil,

A mon binôme, Nesma, qui a su faire preuve de patience,

Enfin, à mes amis pour les cinq belles années passées ensemble à Polytech'

Lilia, Lyes, Rayana, Redouane, Salim et Souad.

Naïla

Nomenclature

Symbole	Désignation	Unité
C	Concentration de la solution d'adsorbat à l'instant t	mg/L
CO	Teneur en Carbone Organique	%
C _{eq}	Concentration de la solution à l'équilibre	mg/L
C ₀	Concentration initiale de la solution d'adsorbat	mg/L
CU	Coefficient d'uniformité	---
DO	Densité optique	---
d ₁₀	Diamètre des particules à 10%	µm
d ₅₀	Diamètre moyen des particules	µm
d ₆₀	Diamètre des particules à 60%	µm
f _{OC}	Teneur en carbone organique	%
I ₀	Intensité de la lumière incidente	cd
I	Intensité de la lumière sortante	cd
K	Perméabilité	cm/s
K _D	Coefficient de partage ; coefficient d'adsorption	L/g
K _F	Coefficient de partage de Freundlich	(L/g) ^{1/n}
K _H	Constante d'Henry	---
K _{OC}	Coefficient de partage du carbone organique	---
K _{OW}	Coefficient de partage octanol/eau	---
K _L	Coefficient de Langmuir	L/mg
k ₁	Constante de vitesse du pseudo-premier ordre	s ⁻¹
k ₁ '	Constante de vitesse du pseudo-premier ordre pour les faibles concentrations.	s ⁻¹
k ₂	Constante de vitesse du pseudo-second ordre	g/mg.s
L	Longueur de la cellule d'adsorption	cm
L/S	Rapport volume d'adsorbat/masse d'adsorbant	L/g
m _e	Masse d'eau	g
m _{ex}	Masse d'eau en excès	g
m _p	Masse des pores	g
m _s	Masse du sol	g
m _T	Masse totale	g
m ₁	Masse de la prise d'essai avant séchage	g
m ₂	Masse de la prise d'essai après le séchage à l'étuve	g
m ₃	Masse de la prise d'essai après calcination dans le four	g
MO	Teneur en Matière Organique	%
n	Constante adimensionnelle liée à la non-linéarité de la courbe	---
Q	Quantité adsorbée par le solide à l'instant t	mg/g
Q _e	Quantité adsorbée par le solide à l'équilibre	mg/g
Q _{max}	Capacité maximale de sorption	mg/g
q ₀	Quantité initiale de naphthalène dans le sol avant traitement	mg/g
q	Quantité résiduelle de naphthalène dans le sol après traitement	mg/g
R	Rendement de dépollution	%
R ²	Coefficient de détermination	---
R _L	Facteur de séparation	---
SSE	Sum of Squared Errors	%
t	temps	min
V	Volume de la solution à l'instant t	L
V _e	Volume d'eau	mL
V _{ex}	Volume d'eau en excès	mL
V _p	Volume des pores	mL
V ₀	Volume initial de la solution	L
ε	Porosité	%
ε _λ	Coefficient d'adsorption massique à la longueur d'onde λ	L/mg/cm
λ	Longueur d'onde	nm
ρ _a	Masse volumique apparente	g/cm ³
ρ _r	Masse volumique réelle	g/cm ³

Liste des abréviations

Symbole	Désignation
a	année
BTEX	Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylène
CCM	Chromatographie en couche mince
COV	Composés Organiques Volatils
CPG	Chromatographie en phase gazeuse
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
HPLC	Chromatographie Liquide Haute Performance
j	Jour
LTPC	Laboratoire Central des Travaux Publics
nd	Non déterminé
PGQ	Histogramme cumulé plus grand que
POA	Procédé d'oxydation avancée
PPQ	Histogramme cumulé plus petit que
Sol de l'ENP	Sol de granulométrie inférieur à 2mm prélevé à l'Ecole National Polytechnique
UV	Ultraviolet

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE.....	1
 PARTIE A : Synthèse bibliographique	
Chapitre I : Généralités sur le sol.....	3
I.1. Définition du sol.....	3
I.2. Composition du sol.....	3
I.2.1.Phase solide.....	4
I.2.1.1. Fraction minérale.....	4
I.2.1.2. Fraction organique.....	5
I.2.2. Phase liquide.....	6
I.2.3. Phase gazeuse.....	6
I.3. Propriétés physiques du sol.....	7
I.3.1. Couleur.....	7
I.3.2. Texture.....	7
I.3.3. Structure.....	8
I.3.4. Porosité.....	9
I.3.5. Masse volumique apparente.....	9
I.3.6. Perméabilité.....	9
I.3.7. Conductivité hydraulique.....	9
I.3.8. Teneur en eau.....	10
I.3.9. Hétérogénéité.....	10
I.4. Propriétés chimiques du sol.....	10
I.4.1. Capacité d'échange.....	10
I.4.2. Acidité du sol et pH.....	11
I.4.3. Pouvoir tampon.....	11
I.4.4. Potentiel d'oxydoréduction.....	11
I.4.5. Organismes vivants.....	12
Chapitre II : Généralités sur les HAP.....	14
II.1. Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)	14
II.1.1. Origine des HAP.....	14
II.1.2. Propriétés physico-chimiques des HAP.....	15
II.1.2.1. Structure.....	15
II.1.2.2. Solubilité et densité.....	15
II.1.2.3. Tension de vapeur.....	15
II.1.2.4. Constante d'Henry.....	16
II.1.2.5. Coefficient de partage octanol/eau.....	16
II.1.2.6. Coefficient de partage du carbone organique.....	16

II.1.3. Toxicité des HAP.....	16
II.1.4. HAP dans l'environnement.....	20
II.2. Le naphthalène.....	20
II.2.1. Origine et production	20
II.2.2. Propriétés physico-chimiques et toxicité.....	21
II.2.3. Utilisations.....	22
II.2.4. Comportement dans l'environnement.....	22
II.2.5. Méthodes d'analyse du naphthalène.....	23
II.2.5.1. Naphthalène dans la phase liquide (eau)	23
II.2.5.2. Naphthalène dans la matrice solide (sol)	25
Chapitre III : Les HAP dans le sol.....	27
III.1. Contamination du sol.....	27
III.1.1. Cheminement et devenir des contaminants dans le sol.....	27
III.1.2. Localisation des HAP dans le sol	28
III.1.3. Rétenion des HAP dans le sol et liaisons mises en jeu.....	28
III.2. Théorie de l'adsorption.....	29
III.2.1. Définition de l'adsorption.....	30
III.2.2. Capacité d'adsorption.....	30
III.2.3. Chaleur d'adsorption et effet de la température.....	31
III.2.4. Mécanisme d'adsorption.....	31
III.2.5. Cinétique d'adsorption.....	32
III.2.5.1. Modèle cinétique de pseudo-premier ordre (modèle de Lagergren)	33
III.2.5.2. Modèle cinétique de pseudo-second ordre.....	33
III.2.6. Isothermes d'adsorption.....	34
III.2.6.1. Classification des isothermes d'adsorption	34
III.2.6.2. Modèles d'isothermes.....	35
III.3. Facteurs influençant la rétenion des HAP dans le sol.....	38
III.4. Caractéristiques d'un sol pollué par les HAP.....	38
Chapitre IV : Traitement des sols pollués par les HAP.....	40
IV.1. Techniques de traitement des sols contaminés par les HAP.....	40
IV.2. Traitement par la méthode Fenton.....	41
IV.2.1. Traitement par Fenton-like.....	41
IV.2.2. Mécanisme de la réaction Fenton-like.....	42
IV.2.3. Efficacité de la méthode Fenton-like.....	43
IV.2.4. Facteurs influençant l'efficacité du Fenton-like.....	43

PARTIE B : Partie expérimentale

Chapitre V : Echantillonnage et caractérisation du sol	45
V.1. Préparation et échantillonnage du sol.....	45
V.2. Caractérisation du sol.....	46
V.2.1. Analyse granulométrique.....	46
V.2.2. Hétérogénéité.....	47
V.2.3. Texture.....	48
V.2.4. Masses volumiques.....	49
V.2.4.1. Masse volumique apparente.....	49
V.2.4.2. Masse volumique réelle.....	49
V.2.5. Porosité.....	49
V.2.6. Perméabilité.....	50
V.2.7. Taux d'humidité.....	50
V.2.8. Matière organique.....	51
V.2.9. Carbone organique.....	51
V.2.10. pH.....	52
V.2.11. Conductivité.....	52
V.3. Détection d'éventuelles traces de naphthalène dans le sol.....	52
Chapitre VI : Adsorption du naphthalène sur le sol	56
VI.1. Méthode et conditions opératoires.....	56
VI.1.1. Méthode OCDE (1993)	56
VI.1.2. Polluant modèle.....	56
VI.1.3. Conditions opératoires.....	57
VI.2. Courbe d'étalonnage.....	58
VI.3. Adsorption du naphthalène sur le sol.....	59
VI.3.1. Influence du temps de contact.....	59
VI.3.2. Influence de la concentration initiale.....	61
VI.3.2.1. Evolution de la quantité adsorbée en fonction du temps.....	61
VI.3.2.2. Cinétiques d'adsorption.....	62
VI.3.3. Influence de la matière organique.....	67
VI.3.3.1. Evolution de la quantité adsorbée en fonction du temps.....	68
VI.3.3.2. Cinétiques d'adsorption.....	69
VI.3.4. Influence de la granulométrie.....	72
VI.3.4.1. Evolution de la quantité adsorbée en fonction du temps.....	72
VI.3.4.2. Cinétiques d'adsorption.....	74
VI.3.5. Isothermes d'adsorption.....	77
VI.3.6. Coefficient d'adsorption K_D	81
Chapitre VII : Décontamination du sol par voie d'oxydation avancée	83
VII.1. Décontamination du sol par Fenton-like.....	83

VII.1.1. Pollution du sol par le naphthalène.....	83
VII.1.2. Réaction Fenton-like.....	84
VII.1.3. Extraction du naphthalène résiduel du sol.....	84
VII.2. Analyses des échantillons de sol.....	85
VII.3. Rendement de décontamination par Fenton-like.....	85
VII.3.1. Influence du temps sur le rendement.....	86
VII.3.2. Influence du rapport H ₂ O ₂ /Fe sur le rendement.....	86
VII.3.3. Influence du pH sur le rendement.....	87
CONCLUSION GENERALE.....	89

Liste des tableaux

Partie A :

Tableau I.1 : Classification granulométrique de la fraction minérale proposée par l'AFNOR.....	5
Tableau II.1 : Sources anthropiques des HAP.....	14
Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques et origine des HAP à 25°C.	18
Tableau II.3 : Coefficients de partage, tension de vapeur (25°C), temps de demi-vie et toxicité des HAP.....	19
Tableau II.4 : Propriétés physiques et chimiques du naphthalène.....	21
Tableau II.5 : Présence de naphthalène dans l'environnement.....	22
Tableau IV.1 : Comparaison des méthodes de traitement des sols pollués par les HAP.....	40

Partie B :

Tableau V.1 : Caractéristiques du sol de l'ENP.....	55
Tableau VI.1 : Temps d'équilibre et quantité de naphthalène adsorbée correspondante (C ₀ =40mg/L).....	61
Tableau VI.2 : Influence de la concentration initiale sur l'équilibre d'adsorption.....	62
Tableau VI.3 : Paramètres cinétiques pour l'adsorption du naphthalène sur le sol.....	64
Tableau VI.4 : Calcul d'erreur par rapport aux modèles cinétiques théoriques.....	67
Tableau VI.5 : Influence de la matière organique sur l'équilibre d'adsorption.....	68
Tableau VI.6 : Paramètres cinétiques pour l'adsorption du naphthalène sur les trois sols....	70
Tableau VI.7 : Matières organiques pour les différentes fractions du sol.....	72
Tableau VI.8 : Influence de la granulométrie sur l'équilibre d'adsorption.....	74
Tableau VI.9 : Paramètres cinétiques pour l'adsorption du naphthalène sur les différentes fractions du sol.....	75
Tableau VI.10 : Paramètres des isothermes de Freundlich et Langmuir.....	78
Tableau VI.11 : Coefficients d'adsorption du naphthalène sur le sol.....	82
Tableau VII.1 : Variation du rendement en fonction du temps.....	86
Tableau VII.2 : Masses de fer et rapports molaires H ₂ O ₂ /Fe pour les essais Fenton.....	86

Liste des figures

Partie A :

Figure I.1 : Composition moyenne du sol	3
Figure I.2 : Liens entre la texture et les autres propriétés physiques du sol.	7
Figure I.3 : Triangle des textures.	8
Figure II.1 : Principe de l'absorption.	24
Figure II.2 : Principe de fonctionnement de la HPLC.....	26
Figure III.1 : Types d'association contaminant-sol.	28
Figure III.2 : Mécanisme d'adsorption.	31
Figure III.3 : Types d'isothermes.	35
Figure IV.1 : Mécanisme réactionnel du Fenton-like.....	42

Partie B :

Figure V.1 : Principe d'échantillonnage du sol.....	45
Figure V.2. : Appareil de quartage.....	46
Figure V.3. : Echantillons de sol avant et après tamisage.	46
Figure V.4. : Courbe granulométrique cumulative pour le sol de l'ENP (<2000 μ m).....	47
Figure V.5 : Texture du sol de l'ENP.....	48
Figure V.6. : Chromatogramme et spectre d'une solution de naphthalène à 60 mg/L.....	53
Figure V.7. : Courbe d'étalonnage du naphthalène par HPLC.....	54
Figure V.8 : Chromatogramme et spectre de la solution du sol brut.....	54
Figure VI.1 : Spectre d'absorption du la solution de naphthalène.....	58
Figure VI.2 : Courbe d'étalonnage du naphthalène ($\lambda = 220$ nm).....	59
Figure VI.3 : Evolution de la quantité de naphthalène adsorbée en fonction du temps ($C_0=40$ mg/L, L/S = 10 mL/g, à 250 trs/min).....	60
Figure VI.4 : Influence de la concentration initiale (10, 20, et 40 mg/L) sur l'adsorption du naphthalène sur le sol (L/S = 10 mL/g, à 250 trs/min).....	62
Figure VI.5 : Modèle de pseudo-premier ordre appliqué à l'adsorption du naphthalène sur le sol (L/S = 10 mL/g, à 250 trs/min).....	63

Figure VI.6 : Modèle de pseudo-second ordre appliqué à l'adsorption du naphtalène sur le sol ($L/S = 10 \text{ mL/g}$, à 250 trs/min).....	65
Figure VI.7 : Comparaison entre la cinétique d'adsorption expérimentale et les modèles théoriques pour une solution à 40 mg/L ($L/S = 10 \text{ mL/g}$, à 250 trs/min).....	65
Figure VI.8 : Comparaison entre la cinétique d'adsorption expérimentale et les modèles théoriques pour une solution à 20 mg/L ($L/S = 10 \text{ mL/g}$, à 250 trs/min).....	66
Figure VI.9 : Comparaison entre la cinétique d'adsorption expérimentale et les modèles théoriques pour une solution à 10 mg/L ($L/S = 10 \text{ mL/g}$, à 250 trs/min).....	66
Figure VI.10 : Influence de la matière organique (Sol ENP, sol stérile et sol sans matière organique) sur l'adsorption du naphtalène ($C_0 = 40 \text{ mg/L}$, $L/S = 10 \text{ mL/g}$, à 250 trs/min).....	68
Figure VI.11 : Modèle de pseudo-premier ordre appliqué à l'adsorption du naphtalène sur le sol stérile et le sol sans MO ($C_0 = 40 \text{ mg/L}$, $L/S = 10 \text{ mL/g}$, à 250 trs/min).....	69
Figure VI.12 : Modèle de pseudo-second ordre appliqué à l'adsorption du naphtalène sur le sol stérile et le sol sans MO ($C_0 = 40 \text{ mg/L}$, $L/S = 10 \text{ mL/g}$, à 250 trs/min).....	70
Figure VI.13 : Comparaison entre la cinétique d'adsorption expérimentale et les modèles théoriques pour le sol stérile ($C_0 = 40 \text{ mg/L}$, $L/S = 10 \text{ mL/g}$, à 250 trs/min).....	71
Figure VI.14 : Comparaison entre la cinétique d'adsorption expérimentale et les modèles théoriques pour le sol sans matière organique ($C_0 = 40 \text{ mg/L}$, $L/S = 10 \text{ mL/g}$, à 250 trs/min).....	71
Figure VI.15 : Influences de la granulométrie et de la matière organique sur l'adsorption du naphtalène sur le sol ($C_0 = 40 \text{ mg/L}$, $L/S = 10 \text{ mL/g}$, à 250 trs/min).....	73
Figure VI.16 : Modèle de pseudo-premier ordre appliqué à l'adsorption du naphtalène sur les fractions F1 et F2 du sol ($C_0 = 40 \text{ mg/L}$, $L/S = 10 \text{ mL/g}$, à 250 trs/min).....	74
Figure VI.17 : Modèle de pseudo-second ordre appliqué à l'adsorption du naphtalène sur les fractions F1 et F2 du sol ($C_0 = 40 \text{ mg/L}$, $L/S = 10 \text{ mL/g}$, à 250 trs/min).....	75
Figure VI.18 : Comparaison entre la cinétique d'adsorption expérimentale et les modèles théoriques pour la fraction F1 ($C_0 = 40 \text{ mg/L}$, $L/S = 10 \text{ mL/g}$, à 250 trs/min).....	76
Figure VI.19 : Comparaison entre la cinétique d'adsorption expérimentale et les modèles théoriques pour la fraction F2 ($C_0 = 40 \text{ mg/L}$, $L/S = 10 \text{ mL/g}$, à 250 trs/min).....	76

Figure VI.20 : Forme linéaire de l'isotherme de Freundlich pour les deux sols (sol ENP et sol sans MO).....	77
Figure VI.21 : Forme linéaire de l'isotherme de Langmuir pour les deux sols (sol ENP et sol sans MO).....	78
Figure VI.22 : Comparaison entre les modèles d'isotherme d'adsorption (Langmuir et Freundlich) et les données expérimentales pour le sol ENP.....	79
Figure VI.23 : Comparaison entre les modèles d'isotherme d'adsorption (Langmuir et Freundlich) et les données expérimentales pour le sol sans MO.....	79
Figure VI.24 : Facteur de séparation R_L en fonction des concentrations initiales.....	80
Figure VI.25 : Modèle linéaire appliqué à l'adsorption du naphtalène sur les deux sols...	81
Figure VII.1 : Exemple de chromatogramme et de spectre pour un échantillon de sol traité.....	85
Figure VII.2 : Variation du rendement en fonction du rapport molaire H_2O_2/Fe	87
Figure VII.3 : Influence du pH sur le traitement par Fenton-like.....	88

La pollution, en ce début du XXIème siècle, apparait comme la répercussion de l'évolution technologique et industrielle. Le mode de vie de l'homme moderne agresse et dégrade aussi bien l'air, l'eau que le sol. En fait, cette pollution affecte tout notre écosystème.

Les agressions et les rejets des matières de toutes sortes sur le sol ont fait de lui une entité vulnérable à la pollution. Cette dernière peut engendrer l'adsorption de certains composés toxiques et dangereux aussi bien pour l'humanité que pour l'environnement, tels que les métaux et les hydrocarbures, en particulier les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), Abismail (2001). Ces HAP sont connus pour leurs effets cancérigènes, mutagènes et toxiques. Ils peuvent être dus aux activités industrielles, aux émissions des véhicules, et aux accidents liés aux transports des produits pétroliers (Rohmer et al., 2005).

Le sol étant une source non renouvelable et essentielle à la vie, sa réhabilitation suite à une pollution est donc indispensable. Cette réhabilitation dépend non seulement de l'origine et de la nature de la contamination, mais aussi de l'utilisation présente ou future du sol, qu'elle soit agricole (champs ou forêts), industrielle (sites d'activités lourdes ou légères), ou domestiques (résidence, jardins, ...etc.).

C'est dans ce contexte, que nous avons étudié la pollution du sol par un polluant de la famille des HAP : le Naphtalène. Un composé toxique, non biodégradable figurant parmi les seize HAP prioritaires à surveiller, à l'échelle mondiale, par l'agence américaine de protection de l'environnement (US-EPA).

Dans la première partie de cette étude, nous avons présenté une revue bibliographique sur la composition du sol et ses principales caractéristiques, les propriétés des HAP et leur comportement dans le sol ainsi que les techniques de décontamination des sols pollués et plus particulièrement le procédé Fenton-Like.

Dans la deuxième partie, nous avons développé la méthodologie, les conditions opératoires et les principaux résultats de l'étude expérimentale de la pollution du sol par le naphtalène. Plus précisément, nous avons procédé à :

- L'échantillonnage et à la caractérisation physico-chimique du sol prélevé à l'Ecole Nationale Polytechnique d'El Harrach.
- La mise en œuvre, à l'échelle laboratoire et en mode batch, de la pollution du sol par adsorption du naphtalène. Afin de montrer, en premier lieu, que le naphtalène est bien un

polluant qui s'adsorbe sur le sol et ensuite, étudier l'influence de divers paramètres (le temps de contact, la concentration initiale en polluant, la granulométrie du sol et sa matière organique) sur le phénomène d'adsorption.

- la modélisation de la cinétique d'adsorption (modèle de pseudo-premier ordre et modèle de pseudo-second ordre) et de la l'isotherme d'adsorption (modèle de Freundlich et modèle de Langmuir) ainsi que la détermination du coefficient de partage du naphthalène entre l'eau et le sol.

Enfin, nous avons procédé à la décontamination du sol, pollué avec du naphthalène, à l'aide d'un procédé d'oxydation avancée : le Fenton-like. Le but étant d'étudier sa faisabilité à l'échelle laboratoire et d'identifier les paramètres ayant une influence sur son efficacité.

I.1. Définition du sol

Le sol est la partie supérieure de la croûte terrestre, représentée par une couche superficielle d'épaisseur variable, relativement mince par rapport au diamètre de la planète (Croze, 2008). Il est l'interface entre l'atmosphère, l'hydrosphère, la lithosphère, et les organismes vivants.

Le sol résulte de l'altération de la roche mère sous l'effet du climat et de la dégradation des matières organiques sous l'influence d'agents biologiques (végétation, faune du sol,...etc.), chimiques, et physiques tels que les précipitations et les variations de températures (Croze, 2008 ; Marmoud, 2006).

Le rôle du sol est fondamental vu qu'il représente un milieu biologique dans lequel se développent des êtres vivants, et qu'il constitue un compartiment des écosystèmes et influe sur la qualité de l'air et des eaux (Quenea, 2004).

I.2. Composition du sol

Le sol est un système complexe, tri-phasique, se composant d'une phase liquide, d'une phase gazeuse, et d'une phase solide qui se divise elle-même en deux fractions : l'une minérale et l'autre organique.

Les proportions de ces phases peuvent varier d'un sol à un autre, suivant l'abondance de leurs constituants et la cinétique des réactions menant à leur formation. Des valeurs moyennes de la composition d'un sol peuvent toutefois être présentées (Figure I.1).

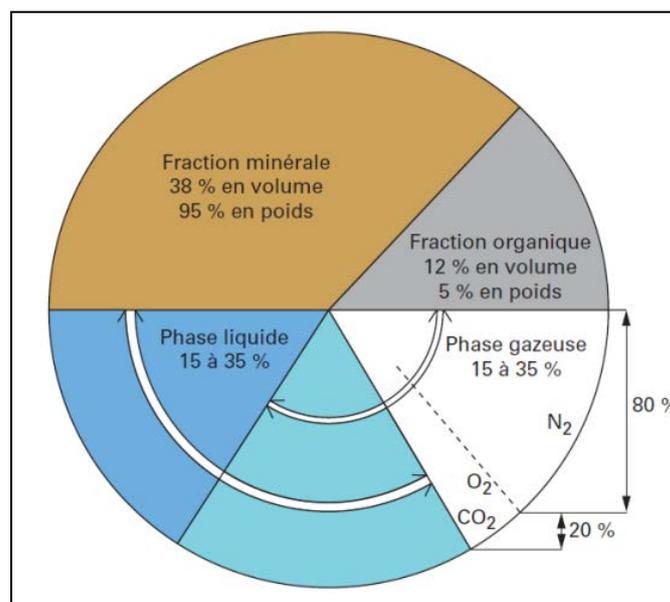


Figure I.1 : Composition moyenne du sol (Sayen et al., 2010).

Ces différentes phases sont en interaction les unes avec les autres, et peuvent subir des modifications de composition et d'organisation plus ou moins lentes : de l'ordre de plusieurs centaines d'années pour la phase solide qui est alors considérée comme statique et constante à l'échelle humaine ; et de l'ordre de quelques heures pour les phases liquide et gazeuse qui sont considérées comme dynamiques (Michel, 2009).

I.2.1. Phase solide

Les fractions minérale et organique constituant cette phase forment la matrice, ou ossature, solide du « système sol ». Chaque fraction se présente comme une accumulation d'un ensemble de grains de tailles diverses (Chossat, 2005).

La formation et la proportion de ces fractions sont influencées par des facteurs climatiques, physico-chimiques, ou encore biologiques. Leur connaissance est nécessaire et déterminante pour l'étude de la pollution des sols car les fractions minérale et organique permettent de maîtriser le transport et la rétention des polluants (Mirsal, 2008).

I.2.1.1. Fraction minérale

Les constituants minéraux du sol proviennent des transformations physiques et/ou chimiques de la roche-mère telles que : la désagrégation physique qui fractionne la roche en morceaux de plus en plus petits en conservant sa composition minéralogique, ou encore, l'altération biogéochimique qui modifie sa qualité minéralogique.

Ces transformations mènent à un mélange de constituants de natures et de tailles différentes que l'on peut classer par ordre granulométrique (Gobat et al., 2010).

Après une première séparation de la matrice sol en éléments grossiers de diamètres supérieurs à 2000 μm d'une part, et en terre fine composée de particules comprises entre 0 et 2000 μm d'autre part ; une analyse granulométrique permet d'obtenir la répartition des constituants minéraux de cette terre fine par catégories de grosseur (Duchaufour, 2001). Il est alors possible de distinguer les trois classes granulométriques suivantes :

- **Les sables** : dont les diamètres de particules varient de 50 à 2000 μm .
- **Les limons** : dont les tailles se répartissent entre 2 et 50 μm .

Les sables et limons ont un rôle fondamental dans la structure et la perméabilité du sol, mais pour certains polluants organiques, leur intervention dans les phénomènes d'adsorption peut être quasi-négligeable (Dutheil, 2003).

- **Les argiles** : qui regroupent toutes les particules inférieures à 2 μm . Les argiles jouent un rôle central dans le sol car elles lui confèrent, de par leurs structures, des propriétés

particulièrement importantes qui sont l'électronégativité, l'hydrophilie, et le pouvoir de dispersion et de floculation (Gobat et al., 2010).

La classification granulométrique de la fraction minérale d'un sol peut être représentée selon le Tableau I.1.

Tableau I.1 : Classification granulométrique de la fraction minérale proposée par l'AFNOR (Chossat, 2005).

Terre fine						
Argiles	Limens		Sables			
	Fins	Grossiers	Très fins	Fins	Moyens	Grossiers
< 2 µm	2-20 µm	20-50 µm	50-100 µm	100-200 µm	200-500 µm	500-2000 µm
Éléments grossiers						
Graviers		Cailloux		Pierres		Blocs
0,2-2 cm		2-7,5 cm		7,5-20 cm		> 20 cm

I.2.1.2. Fraction organique

La matière organique contenue dans le sol provient de la dégradation plus ou moins avancée d'organismes végétaux ou d'animaux, et peut être classée en trois catégories (Gobat et al., 2010) :

- **La matière organique fraîche ou litière** qui est composée de matières d'origine biologique (végétale ou animale) à différents stades de décomposition, et qui représente ainsi une source d'énergie pour le sol.
- **Les matières organiques héritées** qui sont composées des éléments majeurs C, H, O, N, P, S, Ca, Mg, K, Cl, Na. Ces éléments s'assemblent entre eux pour former des biomolécules de type glucides, lignines, lipides, ou encore des composés azotés.
- **Les matières organiques humifiées** qui résultent de l'humification de la matière fraîche qui correspond à une réorganisation des composés en molécules plus complexes et plus stables, et dont l'ensemble forme l'humus.

Ces constituants organiques présents dans la phase solide sont relativement peu abondants par rapport aux constituants minéraux. Néanmoins, leur teneur dans le sol a une importance majeure puisqu'elle conditionne les propriétés physico-chimiques d'un sol ainsi que son comportement global. En effet, la matière organique intervient dans les

caractéristiques hydriques du sol et dans les phénomènes d'adsorption de polluants organiques (Girard et al., 2011).

I.2.2. Phase liquide

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

- **Eau de ruissellement** qui s'écoule superficiellement et parallèlement à la surface du sol.
- **Eau de gravité** qui s'infiltré dans les pores du sol pour circuler verticalement en un mouvement descendant.
- **Eau retenue** qui peut soit occuper les pores fins entre les particules solides, soit former une fine pellicule à leur surface.

Cette phase liquide est le siège de nombreuses réactions présentant ainsi un rôle fondamental dans l'évolution de la structure et des propriétés du sol (Girard et al., 2011). En effet, l'eau est l'un des principaux facteurs d'altération des roches, en plus de constituer un véritable moyen de transport pour diverses substances, ce qui influe directement sur la composition du sol. Aussi, l'eau influe sur l'activité biologique dans le sol puisqu'elle contribue fortement au développement de cette dernière.

I.2.3. Phase gazeuse

La phase gazeuse, parfois appelée l'atmosphère du sol, est un mélange de gaz assimilé à de l'air et soumis aux mêmes lois (Chossat, 2005).

L'atmosphère du sol contient en moyenne 78% d'azote (N_2) et 21% d'oxygène (O_2), le reste étant constitué de traces de gaz carbonique (CO_2), de vapeur d'eau, ou encore de gaz rares. Cependant, cette composition peut présenter des fluctuations saisonnières dues à l'activité des organismes vivants dans le sol qui, en respirant, consomment de l'oxygène et rejettent du gaz carbonique (Sayen et al., 2010).

A cela, s'ajoutent des facteurs tels que l'éventuelle présence de composés organiques volatils (COV), la dissolution d'une faible partie de l'air dans l'eau, ou encore les échanges avec l'air extérieur, qui peuvent influencer sur cette composition (Chossat, 2005).

I.3. Propriétés physiques du sol

I.3.1. Couleur

La couleur est la plus visible des propriétés physiques du sol. Cet indice renseigne sur la composition du sol. Ainsi, un sol blanchâtre est indicateur d'une tendance calcaire ou crayeuse, un sol jaunâtre ou rougeâtre indique la présence de fer, alors qu'un sol grisâtre indique la présence d'oxydes d'aluminium ou de silicates dans le sol. Enfin, une couleur très foncée, presque noire, renvoie à une forte concentration en matière organique.

La couleur est une propriété mesurable par une méthode comparative faisant appel à la charte Munsell et basée sur l'utilisation d'un nuancier (Mirsal, 2008).

I.3.2. Texture

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

La texture est une propriété stable, qui conditionne presque toutes les autres propriétés comme le montre la Figure I.2.

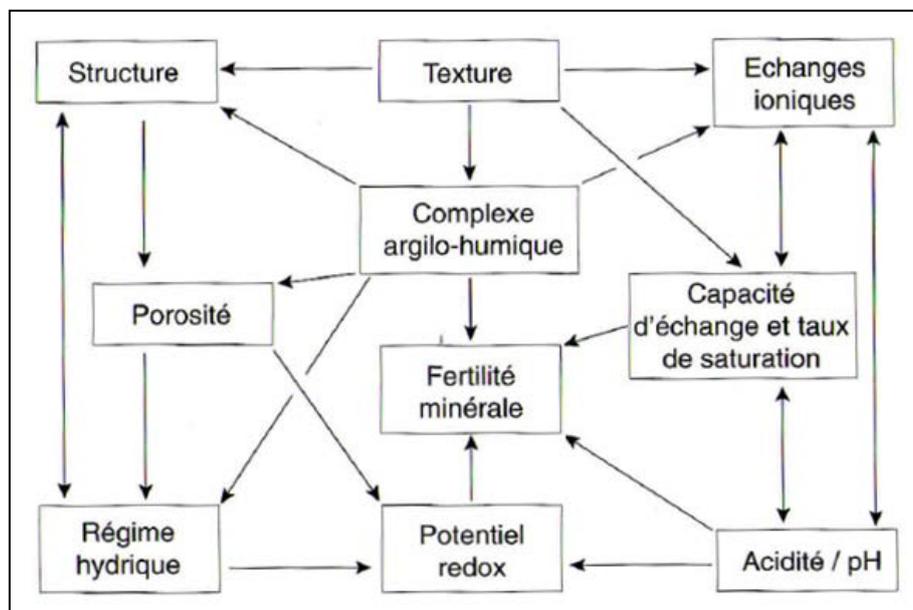


Figure I.2 : Liens entre la texture et les différentes propriétés physiques du sol (Gobat et al., 2010).

Vu son importance, la texture d'un sol doit être déterminée. Pour cela, une représentation graphique des classes texturales est utilisée. Elle se présente sous la forme d'un triangle équilatéral comportant un axe pour chacune des trois principales classes : les sables,

les limons, et les argiles ; le total de leurs proportions étant ramené à 100%, comme le montre la Figure I.3.

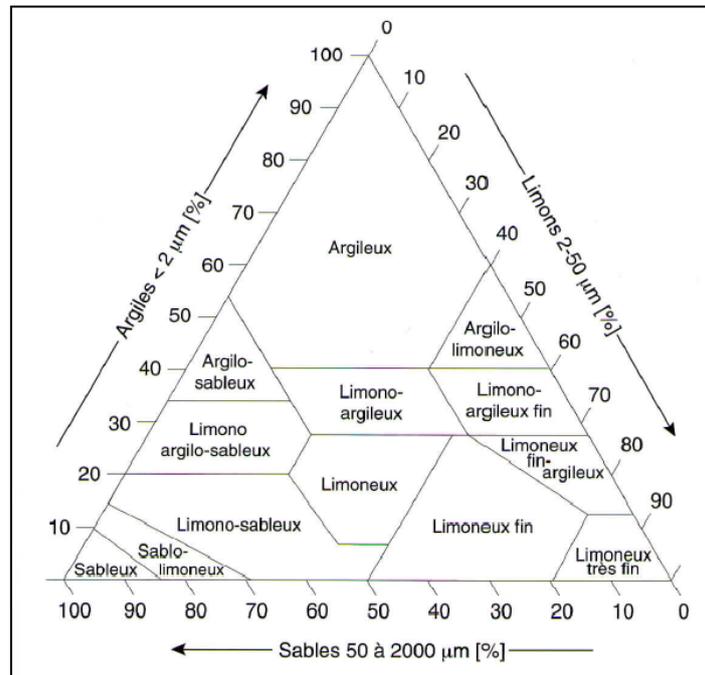


Figure I.3 : Triangle des textures (USDA, 1999).

Selon la Figure I.3, la texture d'un échantillon donné de sol correspondra à un point unique du triangle situé dans une zone texturale définie par un comportement spécifique.

I.3.3. Structure

La structure est une propriété du sol qui dépend directement de la texture et qui détermine l'assemblage des particules et leur arrangement. Contrairement à la texture, la structure est une propriété variable à court terme qui peut évoluer avec le climat, l'aération, la matière organique, ou encore l'activité biologique dans le sol.

Il existe plusieurs structures suivant l'organisation des particules constituant le sol. Ainsi, la structure est dite :

- **Fragmentaire** lorsque les grains minéraux s'assemblent entre eux pour former des agrégats de formes sphériques ou anguleuses.
- **Particulaire** lorsque les grains sont libres et ne présentent aucune cohésion entre eux, comme dans le cas des terres sableuses.
- **Massive** lorsqu'il y a absence d'agrégats et que les grains sont liés entre eux par des ciments pour former une seule masse continue. Il peut résulter de ce type de structure des sols plus ou moins poreux.

La structure est une propriété essentielle du sol car elle détermine la porosité, et donc la circulation des phases fluides à l'intérieur du sol, et par là même, la perméabilité et la teneur en eau (Mirsal, 2008).

I.3.4. Porosité

La porosité est une propriété qui reflète le volume de vide dans le sol. Elle est exprimée en pourcentage du volume total. La porosité renseigne sur les capacités hydriques et atmosphériques d'un sol, car le volume poreux total représente la voie de circulation des phases fluides. Cependant, la porosité seule ne suffit pas à conditionner le cheminement des fluides à l'intérieur du sol, car ce dernier dépend aussi de la forme des pores, de leur orientation, de leur connectivité, et donc, d'une manière globale, de la structure du sol.

La porosité peut varier de 30% dans les sols à texture très fine à 80% dans les tourbes (Gisi et al., 1997).

I.3.5. Masse volumique apparente

C'est le rapport de la masse sèche d'un échantillon de sol à son volume apparent. Ce dernier, par opposition au volume réel de sol, prend en compte les vides, et donc la porosité du lit de particules. La masse volumique apparente est exprimée en unité de masse par unité de volume, et prend une valeur inférieure à la masse volumique réelle pour une masse d'échantillon donnée (Gobat et al., 2010).

I.3.6. Perméabilité

La perméabilité d'un sol est une propriété définie comme étant la vitesse d'infiltration de l'eau de gravité (voir paragraphe I.2.2.). Elle est exprimée en unité de distance par unité de temps, et renseigne sur la capacité d'un sol à laisser passer l'eau. Cette propriété dépend de la texture et de la structure du sol, et est généralement mesurée pour un sol saturé, c'est-à-dire, un sol dont tous les pores sont remplis d'eau (Duchaufour, 2001).

I.3.7. Conductivité hydraulique

La conductivité hydraulique est une caractéristique de l'eau de gravité présente dans le sol. Elle résulte des différentes caractéristiques du sol et de la phase fluide. En effet, elle est liée à la perméabilité du sol à l'eau, à sa structure, à la nature des constituants du sol, et au type d'écoulement que décrit la solution du sol (Gobat et al., 2010).

I.3.8. Teneur en eau

La teneur en eau, ou taux d'humidité, d'un sol est exprimée en pourcentage massique et définie comme étant la quantité totale d'eau retenue dans le sol rapportée à son poids humide. Cette propriété renseigne peu sur le sol, parce que sensible aux précipitations et aux différents états de l'eau dans le sol.

L'ensemble des variations de cette grandeur dues aux changements climatiques au cours de l'année définissent le régime hydrique du sol (Duchaufour, 2001).

I.3.9. Hétérogénéité

Le sol présente une certaine hétérogénéité du fait qu'il soit constitué de plusieurs couches superposées. Cette hétérogénéité donne lieu à des variations de ses propriétés physico-chimiques avec la profondeur. Cette propriété a un rôle majeur dans l'étude de la diffusion, de l'adsorption, de la rétention et de la persistance des polluants (Yaron et al., 1996).

I.4. Propriétés chimiques du sol

I.4.1. Capacité d'échange

La capacité d'échange est la principale propriété chimique qui caractérise le sol, elle peut être cationique ou anionique. La capacité d'échange cationique d'un sol est la quantité totale de cations qu'il peut absorber et échanger avec la solution environnante dans des conditions de pH bien définies (Mathieu et al., 2003). Elle est relativement stable vue qu'elle dépend de la texture du sol, plus précisément de la teneur en argiles et en matière organique (complexe argilo-humique). Elle nécessite la présence de charges négatives dans les constituants du sol et elle est reliée à l'existence d'oxydes ou d'hydroxydes. Selon la nature des argiles, elle peut varier de 10 à 100 meq/100g (Robert, 1996).

Les ions échangeables sont ceux qui se trouvent entre les couches de minerais d'argile en plus de ceux situés à la surface des argiles et des particules organiques (Mirsal, 2008). Leur fixation est sélective, avec une force qui croît dans l'ordre suivant : $\text{Na}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{K}^+ < \text{H}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+} < [\text{Mn}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \dots\text{etc.}]$

Cette force dépend du rayon atomique, de la valence (les monovalentes sont moins retenues que les bivalentes pour le même rayon atomique), du degré d'hydratation des ions, et du pH du sol. L'intensité de fixation est importante pour l'étude de la pollution des sols et plus précisément pour évaluer les risques de libération des métaux lourds (Gobat et al., 2009).

Concernant la capacité d'échange anionique, elle est peu importante par rapport à la cationique, vu que les anions sont faiblement échangés et restent généralement fixés aux cations (Brady et al., 2008).

Pour les anions actifs tels que les PO_4^{3-} , les échanges sont faiblement réversibles ; ils se fixent sur des charges positives et forment des liaisons fortes, souvent de type covalentes. Pour les anions inactifs comme SO_4^{2-} , Cl^- et NO_3^- , les liaisons sont de nature électrostatique, c'est-à-dire, relativement faibles et réversibles (Robert, 1996).

I.4.2. Acidité du sol et pH

Le degré d'acidité ou d'alcalinité est déterminé par le pH du sol qui est la mesure de la quantité d'ions d'hydrogène présents dans le sol. Un sol neutre correspond à un pH de 7. Pour des valeurs inférieures, le sol est acide, et pour des valeurs supérieures le sol est alcalin. Plus le pH s'éloigne de la neutralité, plus fortes sont l'acidité ou l'alcalinité. Pour le même sol, le pH peut être différent entre la surface et la partie profonde à cause de l'hétérogénéité.

Le pH du sol conditionne le comportement des éléments chimiques, la disponibilité des nutriments, l'activité des organismes pathogènes et celle des micro-organismes (Robert, 1996 ; Mirsal, 2008)

I.4.3. Pouvoir tampon

Le pouvoir tampon d'un sol représente sa capacité à maintenir le pH plus au moins constant. Il dépend de la capacité d'échange cationique, c'est-à-dire, de la teneur en argile et en matière organique (Calvet, 2003). Plus le complexe argilo-humique est important, plus il retiendra un nombre d'ions élevé, ce qui engendrera une variation du pH ; d'où la difficulté de correction. Un sol de type argileux est donc plus difficile à corriger qu'un sol sableux (Robert, 1996).

I.4.4. Potentiel d'oxydoréduction

Le potentiel d'oxydoréduction représente l'aération ou le taux d'oxygène présent dans l'atmosphère du sol. Il mesure l'aptitude d'un milieu à fournir des électrons à un agent oxydant ou à retirer des électrons à un agent réducteur (Mirsal, 2008). Le sol est placé dans un domaine d'oxydoréduction limité par la stabilité de l'eau liquide. Quand le potentiel d'oxydoréduction est élevé, l'eau se décompose en dégageant de l'oxygène. Quand il est faible, c'est l'hydrogène qui se forme (Robert, 1996).

Tous les milieux en contact avec l'air sont généralement aérés, c'est-à-dire, en présence d'oxygène libre qui est alors un récepteur final d'électrons. Mais dès que l'eau s'accumule dans les sols (sols hydro-morphes), elle diminue l'échange gazeux avec l'atmosphère d'où le manque d'oxygène (milieu anaérobie). De cette manière, d'autres molécules, de potentiel d'oxydoréduction plus faible, deviennent les accepteurs finaux d'électrons. Il en est de même pour les milieux très riches en matière organique où les bactéries consomment beaucoup d'oxygène (Situa, 1967).

I.4.5. Organismes vivants

Le sol est un milieu habité par une multitude d'êtres vivants. C'est cette propriété qui le différencie principalement de la roche où les êtres vivants ne sont qu'en surface.

La flore microbienne du sol dépend de la matière organique, de l'humus, de l'âge du sol et de son épaisseur, et comprend des bactéries, des champignons, des algues, des protozoaires et des virus. Les bactéries et les champignons sont les plus importants vu qu'ils représentent 80% de ces organismes vivants.

Les bactéries peuvent être autotrophes ou hétérotrophes, aérobies ou anaérobies, mysophiles, psychrophiles ou thermophiles. Les champignons, présents dans le sol, se développent en surface et s'insèrent dans les couches superficielles par leur prolongement mycélien. Ils résistent mieux que les bactéries à la sécheresse et à l'acidité et sont toujours hétérotrophes et aérobies. Comparativement, les algues ont une importance mineure en nombre et en activité. Les protozoaires qui vivent à leurs dépens maintiennent et contrôlent l'équilibre biologique du système.

Ces organismes vivants ont besoin de nutriments et d'énergie pour vivre. Cette énergie est transportée par des successions de réactions d'oxydoréduction. Selon leurs sources d'énergie et la nature du donneur initial d'électrons, les organismes sont classés en :

- **Organismes autotrophes** qui sont capables de produire leur propre biomasse. Ils puisent leur carbone dans le CO₂ de l'atmosphère et le réduisent avant de l'utiliser. C'est le cas des végétaux chlorophylliens, des algues, et de certaines bactéries.
- **Organismes hétérotrophes** qui utilisent le carbone déjà réduit de substrats organiques (organismes autotrophes). Ce sont les animaux, les plantes non chlorophylliennes, les champignons et d'autres bactéries.

A l'extrémité de la chaîne d'oxydoréduction, se trouve l'accepteur d'électrons. Il est alors possible de distinguer les réactions suivantes :

- **Respiration (aérobie)** pour laquelle l'accepteur final d'électrons en milieu aéré est le dioxygène (O_2).
- **Respiration anaérobie** rencontrée dans les sols mal oxygénés, engorgés fréquemment par l'eau, où l'accepteur final d'électrons est l'oxygène d'un ion minéral tel que : NO_3^- , SO_4^- , Fe^{3+} .
- **Fermentation** rencontrée dans les sols engorgés en permanence, l'accepteur final est une molécule organique telle que : le méthane, l'acide lactique,...etc.

Selon le mode de nutrition des organismes vivants, leur place, dans la chaîne d'évolution de la matière organique, est différente ou concurrente. Ils sont responsables de la dégradation de la matière organique et des cycles qui en dépendent directement (cycle du carbone, cycle d'azote), et participent aussi à la dégradation des roches et des minéraux ainsi qu'à la réalisation d'associations organo-minérales (Girard et al., 2011 ; Robert, 1996).

II.1. Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques sont, généralement, définis comme un groupe de composés comportant au moins deux noyaux benzéniques fusionnés entre eux et renfermant des atomes d'hydrogène et de carbone (Wauguier, 1994).

L'Agence Américaine pour la Protection de l'Environnement (US-EPA) a désigné seize composés de cette famille comme étant des polluants prioritaires à savoir : le naphthalène, l'acénaphthalène, l'acénaphthylène, le fluorène, le phénanthrène, l'anthracène, le fluoranthène, le pyrène, le benzo (a) anthracène, le chrysène, le benzo (b) fluoranthène, le benzo (k) fluoranthène, le benzo (a) pyrène, le benzo (g,h,i) pyrène, le dibenzo (a,h) anthracène et l'indéno (1,2,3,c,d) pyrène.

Ces seize composés prioritaires ne comportent pas de groupes fonctionnels. Ils sont donc non ionisables, apolaires ou hydrophobes.

II.1.1. Origine des HAP

Les HAP présents dans l'atmosphère et dans l'environnement terrestre peuvent avoir une origine naturelle telle que les incendies de forêts, les éruptions volcaniques, les suintements sous-marins,...etc. Cependant, la source prédominante de ce type d'hydrocarbures dans l'environnement est essentiellement anthropique.

Les principales sources des HAP sont d'origine pyrolytique ou proviennent de la combustion comme la production de coke, la gazéification, la production de goudron, la production d'énergie, l'incinération de produits divers (pneus, déchets, ou bien charbon) et les gaz d'échappement des moteurs (Parlanti, 1990). Toutefois, à côté de cette source majoritaire, les HAP sont également introduits dans l'environnement lors de la contamination par des produits pétroliers. Le Tableau II.1 présente les différentes sources anthropiques des HAP.

Tableau II.1 : Sources anthropiques des HAP (Lutz, 2006 ; Rohmer et al., 2005).

Sources stationnaires industrielles	Sources domestiques	Sources mobiles
Production d'aluminium, sidérurgie	Chauffage (gaz naturel, GPL, bois, charbon)	Voitures
Fabrication de pneus	Tabagisme	Avions
Industrie du bitume et goudron	Cuisson des aliments (barbecue, friture)	Trains
Moteurs à combustion		Bateaux
Chauffage et électricité		
Industries pétrochimiques et similaires		

II.1.2. Propriétés physico-chimiques des HAP

La répartition et l'évolution des HAP dans l'environnement, qui dépendent en grande partie de leurs propriétés physico-chimiques, sont en fonction de la masse moléculaire, du nombre et de l'assemblage des cycles.

En général, les HAP à l'état pur se trouvent sous forme de solides cristallins, souvent colorés, à température ambiante. Ces composés sont neutres, apolaires, peu solubles dans l'eau, et peu volatils (à l'exception du naphthalène). Leur point de fusion est supérieur à 100°C et celui d'ébullition à 300°C.

II.1.2.1. Structure

Les HAP sont constitués de cycles aromatiques accolés dont le nombre varie entre deux pour le naphthalène et six pour le benzo(ghi)pérylène. De plus, l'agencement peut être : soit linéaire (cas des molécules les moins stables, comme l'anthracène), soit angulaire (cas des molécules les plus stables, comme le fluoranthène), soit groupé (comme le pyrène). Ils sont classés selon le nombre de cycles, en deux groupes (Blumer, 1976 ; Dean, 1992) :

- **HAP légers** composés de deux à trois cycles avec une masse molaire entre 150 et 180 g.mole⁻¹
- **HAP lourds** composés de quatre cycles ou plus avec une masse molaire supérieure à 280 g.mole⁻¹

II.1.2.2. Solubilité et densité

La densité des HAP est généralement supérieure à un. La plupart des HAP sont pratiquement insolubles dans l'eau, leur solubilité étant inversement proportionnelle au nombre de cycles de la molécule (Ballerini et al., 1999 ; Bocard, 2006). Leur solubilité en phase aqueuse est modérée à très faible et diminue lorsque le poids moléculaire de la molécule augmente : La solubilité à 20°C est de 30 mg.L⁻¹ pour les HAP légers (Naphthalène) et diminue pour atteindre 3.10⁻⁴ mg.L⁻¹ pour les lourds (Dybenzo(g,h,i)pérylène).

II.1.2.3. Tension de vapeur

La tension de vapeur permet de connaître la capacité d'un produit à rester en phase gazeuse ou à se vaporiser. Cette propriété est souvent inversement proportionnelle à la masse moléculaire (Bour, 2005). A partir de 10⁻⁵ kPa, les composés sont considérés comme volatils. Les tensions de vapeur des HAP de deux à trois cycles indiquent que ces molécules sont volatiles.

II.1.2.4. Constante d'Henry

La constante d'Henry (K_H) représente le rapport entre la concentration des HAP dans l'air et dans l'eau à l'équilibre. Elle s'exprime comme suit (Bour, 2005) :

$$K_H = \frac{C_{\text{air}}}{C_{\text{eau}}} \quad (\text{II.1})$$

II.1.2.5. Coefficient de partage octanol/eau

Le coefficient de partage octanol/eau (K_{ow}) représente la répartition d'une molécule entre une phase hydrophobe (octanol) et une phase hydrophile (eau). Il permet d'estimer la migration des HAP et leur absorption au niveau des régions hydrophobes du sol (matière organique, matières particulaires,...). Le K_{ow} est déterminé à partir de l'équation II.2.

$$K_{ow} = \frac{C_{\text{octanol}}}{C_{\text{eau}}} \quad (\text{II.2})$$

Le K_{ow} est un paramètre important qui permet de prévoir la bioaccumulation des molécules (Weissenfelds et al., 1992 ; Marschner, 1999) :

- Pour $\log(K_{ow}) < 1,5$ le composé est non bioaccumulable,
- Pour $\log(K_{ow}) > 3$ le composé est bioaccumulable.

II.1.2.6. Coefficient de partage du carbone organique

Le coefficient de partage du carbone organique (K_{oc}) représente la capacité des HAP à se lier à la matière organique du sol ou du sédiment (Bour, 2005). Le K_{oc} peut être déterminé à partir du coefficient d'adsorption du sol, K_D , selon la relation suivante :

$$K_D = f_{oc} K_{oc} \quad (\text{II.3})$$

Avec :

f_{oc} : la fraction en carbone organique.

II.1.3. Toxicité des HAP

Des études expérimentales ont montré que certains HAP peuvent provoquer des désordres hépatiques, hématologiques,...etc. Ces HAP présentent aussi un fort pouvoir cancérigène, mutagène et ont, par conséquent, des effets nocifs pour l'homme (Doornaert et al., 2003).

Malgré leur danger sur la santé, l'homme se trouve exposé quotidiennement aux HAP et la contamination peut se faire (Boffeta et al., 1997 ; Nielsen et al., 1996) :

- **Par l'alimentation** car les HAP s'accumulent dans les aliments par voie atmosphérique ou par le biais du sol et peuvent aussi se former pendant la cuisson. Les HAP avalés sont rapidement absorbés au niveau intestinal et métabolisés au niveau du foie.

- **Par voie pulmonaire**, les HAP peuvent être respirés par l'inhalation de particules atmosphériques contaminées ou en fumant des cigarettes.

- **Par voie cutanée** auquel cas, les HAP absorbés par la peau sont, en quelques minutes, distribués à l'ensemble de l'organisme.

La toxicité des HAP varie selon la molécule, elle est proportionnelle au nombre de cycles, au poids moléculaire, et dépend de la linéarité de la molécule (une molécule non linéaire est moins stable et plus nocive cela est dû à l'hydrophobicité de certaines liaisons).

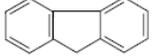
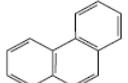
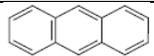
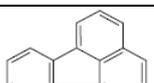
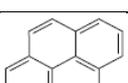
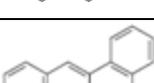
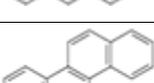
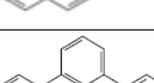
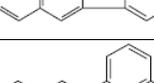
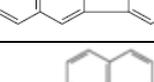
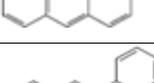
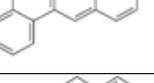
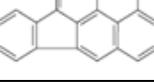
De plus, une molécule à l'état pur est moins nocive que lorsqu'elle se trouve mélangée à d'autres molécules avec qui elle peut être synergique (Dabestani et al., 1999). Pour cette variation, le Centre International de Recherche contre le Cancer (IARC) a classé les HAP en trois groupes (Tableau II.3) :

- **Groupe 2A** : composé probablement cancérigène pour l'homme.
- **Groupe 2B** : composé pouvant être cancérigène pour l'homme.
- **Groupe 3** : composé inclassable quant à son effet cancérigène pour l'homme (effet possible mais pas assez étudié).

Certains HAP ne sont pas encore suffisamment étudiés pour permettre une évaluation de la toxicité.

La majorité des propriétés physico-chimiques, les formules, les sources ainsi que les données toxicologiques des seize HAP de la liste de l'US-EPA sont résumés dans les Tableaux II.2 et II.3.

Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques et origine des HAP à 25°C (EPA, 1986;Mackay et al., 1992).

Nom	Formule semi-développée	Formule brute	cycle	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Solubilité dans l'eau (mg.L ⁻¹)	Densité (g.cm ⁻³)	Origine majoritaire
Naphtalène		C ₈ H ₁₀	2	128,2	31	1,162	Pétrolière
Acénaphtylène		C ₁₂ H ₈	3	152,2	3,9	1,194	-
Acénaphtène		C ₁₂ H ₁₀	3	154,2	3,8	1024	Pétrolière
Fluorène		C ₁₃ H ₁₀	3	166,2	1,9	1,203	-
Phénanthrène		C ₁₄ H ₁₀	3	178,2	1,1	1,172	-
Anthracène		C ₁₄ H ₁₀	3	178,2	0,05	1,240	Pétrolière
Fluoranthène		C ₁₆ H ₁₀	4	202,3	0,26	1,236	Mixte
Pyrène		C ₁₆ H ₁₀	4	202,3	0,13	1,271	-
Benzo(a)anthracène		C ₁₈ H ₁₂	4	228,3	0,01	1,174	-
Chrysène		C ₁₈ H ₁₂	4	228,3	0,002	1,274	-
Benzo(b)fluoranthène		C ₂₀ H ₁₂	5	252,3	0,002	-	Pyrolytique
Benzo(k)fluoranthène		C ₂₀ H ₁₂	5	252,3	0,001	-	Pyrolytique
Benzo(a)pyrène		C ₂₀ H ₁₂	5	252,3	0,004	1,282	Pyrolytique
Dibenzo(ah)anthracène		C ₂₂ H ₁₄	5	278,4	0,0006	1,252	-
Indéno(1,2,3,cd)pyrène		C ₂₂ H ₁₂	6	276,3	0,062	-	Pyrolytique
Benzo(ghi)pérylène		C ₂₁ H ₁₆	6	268,4	0,0003	-	Pyrolytique

**Tableau II.3 : Coefficients de partage, tension de vapeur (25°C), temps de demi-vie et toxicité des HAP
(Mackay et al., 1992 ; ATSDR, 1995; WHO, 2003).**

Nom	logK_{ow}	logK_{oc}	K_H (atm.m ³ .mol ⁻¹)	Tension de vapeur (Pa)	Temps de demi-vie (j ou a)	Toxicité
Naphtalène	3,4	3,15	4,8 10 ⁻⁴	10,5	16j-48j	Non étudiée
Acénaphthylène	4,0	1,4	1,1 10 ⁻⁴	4,14	Non étudié	Non étudiée
Acénaphène	3,9	3,66	2,4 10 ⁻⁴	1,52	Non étudié	Non étudiée
Fluorène	4,2	6,2	1,7 10 ⁻⁴	0,715	32j-60j	3
Phénanthrène	4,6	4,15	8,6 10 ⁻⁵	0,113	16j-200j	3
Anthracène	4,5	4,15	3,9 10 ⁻⁵	0,0778	50j-1,3a	3
Fluoranthène	5,2	4,58	3,5 10 ⁻⁶	8,72.10 ⁻³	140j-1,2a	3
Pyrène	5,2	4,58	5,1 10 ⁻⁶	0,0119	210j-5,2a	3
Benzo(a)anthracène	5,9	5,3	1,2 10 ⁻⁶	6,06.10 ⁻⁴	102j-1,9a	2A
Chrysène	5,6	5,3	1,1 10 ⁻⁶	8,4.10 ⁻⁷	1a-2,7a	3
Benzo(b)fluoranthène	5,8	5,74	1,2 10 ⁻⁵	6,7.10 ⁻⁵	Non étudié	2B
Benzo(k)fluoranthène	6,0	5,74	3,9 10 ⁻⁵	4,12.10 ⁻⁶	2,5a-5,9a	2B
Benzo(a)pyrène	6,0	6,74	4,9 10 ⁻⁷	2,13.10 ⁻⁵	Non étudié	2A
Dibenzo(ah)anthracène	6,8	6,52	7,3 10 ⁻⁸	9,16.10 ⁻⁸	361j-2,6a	2A
Indéno(1,2,3,cd)pyrène	6,6	6,2	7,0 10 ⁻⁸	1,3.10 ⁻⁸	1,6a-2a	2B
Benzo(ghi)pérylène	6,5	6,2	5,3 10 ⁻⁸	2,25.10 ⁻⁵	0,25a-1,8a	3

II.1.4. HAP dans l'environnement

Ayant plusieurs sources anthropiques ou naturelles, les HAP se retrouvent dans tous les compartiments de l'écosystème terrestre :

- **l'atmosphère** qui est le compartiment le plus atteint par les HAP par le biais des gaz d'échappement (Brignon, 2006).
- **l'eau** et ce, soit dans les effluents industriels ou dans les eaux de ruissellement en milieu urbain. Les HAP étant hydrophobes, dans un milieu aquatique, ils se lient aux particules organiques et minérales en suspension dans l'eau (Herbes, 1977 ; Brignon, 2006).
- **les sédiments** où les sources des HAP sont liées à l'industrie pétrolière, au transport maritime et aux contaminations issues du littoral (Shiaris et al., 1986).
- **le sol** dont la contamination est, généralement, due aux sites industriels d'activités liées aux hydrocarbures ou aux accidents lors du transport des hydrocarbures. Ces derniers constituent une source importante de la pollution (voir Chapitre III).

Parmi les seize Hydrocarbures polycycliques aromatiques désignés par l'Agence Américaine pour la Protection de l'Environnement (US-EPA) comme polluants prioritaires à surveiller à l'échelle mondiale, nous nous sommes intéressées au NAPHTALENE.

II.2. Le naphthalène

Le naphthalène est le plus simple des hydrocarbures aromatiques polycycliques. Il a pour formule chimique $C_{10}H_8$ et comporte deux noyaux benzéniques linéaires. Afin d'étudier son comportement dans le sol, lors de la deuxième partie de notre étude, il est nécessaire de s'attarder sur ses origines, ses propriétés et ses effets.

II.2.1. Origine et production

Dans l'environnement, le naphthalène peut être de différentes origines. La plus importante d'entre elles est la combustion de bois et de combustibles fossiles, suivie par la production, et la distillation du charbon. Seulement 1% provient des pertes lors de la production du naphthalène, et de la fumée de tabac (Brignon et al., 2006).

Le naphthalène peut être produit par la distillation fractionnée du goudron de houille (11% du naphthalène), ou du pétrole brut (1,3% du naphthalène). Sa production peut se faire aussi par son extraction de l'huile naphthalénique qui contient 70 à 80% de naphthalène. L'extraction se fait en deux étapes : la première est un lavage par la soude, diluée dans une

colonne d'extraction. L'étape suivante est une distillation ou une cristallisation (Gosselin, 2000).

II.2.2. Propriétés physico-chimiques et toxicité

Le naphthalène est un solide de couleur blanche et d'odeur caractéristique du goudron. Il se sublime à température ambiante et se présente sous diverses formes: cristaux, poudre, aiguilles ou écailles. C'est un composé volatil, relativement peu soluble dans l'eau, mais très soluble dans les alcools (notamment dans le méthanol). La majorité de ses propriétés ont été précédemment mentionnées dans les Tableaux II.2 et II.3. D'autres propriétés sont détaillées dans le Tableau II.4.

Tableau II.4 : Propriétés physiques et chimiques du naphthalène (Bonnard et al., 2007 ; Bisson et al., 2011). Facteur de conversion (1ppm=5,24 mg.m⁻³)

Propriété	Valeur
Densité	1,025 à 1,162
Densité de vapeur (air=1)	4,42
Point éclair	79 – 88 °C
Point de fusion	80,2 - 80,3 °C
Point d'ébullition (pression normale)	217,9 °C
Température d'auto-inflammation	526 – 587 °C
Seuil olfactif	0,04 ppm
Solubilité (20°C)	30 mg/L
Tension de vapeur (25°C)	10,5 Pa
Tension superficielle (100°C)	0,0318 N.m ⁻¹
Coefficient de diffusion dans l'air	5,4.10 ⁻² cm ² .s ⁻¹
Coefficient de diffusion dans l'eau	7,2.10 ⁻⁶ cm ² .s ⁻¹
Limites d'explosivité (% en volume dans l'air)	0,9 - 5,9 %

Le naphthalène est relativement proche des composés aromatiques volatils et semi-volatils (benzène, toluène, éthylbenzène et xylène ou BTEX). Le naphthalène est la molécule la plus soluble de la famille des HAP mais sa solubilité (30 mg.L⁻¹ à 20°C) est nettement plus faible que celle du benzène (1780 mg.L⁻¹).

Le naphthalène est également le plus volatil des HAP avec une pression de vapeur relativement élevée (10,5 Pa à 25°C). Il contribue fortement à l'odeur caractéristique des

goudrons et peut être présent à des teneurs non négligeables dans l'air à proximité de sites pollués par du goudron de houille ou par de la créosote. A cause de cette volatilité élevée, le naphthalène qui pollue les sols est également un polluant de l'air (Park et al., 1990).

L'inhalation, l'ingestion et l'exposition cutanée sont les principales voies d'absorption du naphthalène chez l'homme. Le naphthalène s'accumule principalement dans les tissus graisseux et dans le lait maternel. Il provoque des nausées, des vomissements, et conduit à des convulsions et parfois même à un coma (Dubé, 2012).

II.2.3. Utilisations

Le naphthalène est utilisé dans de nombreux domaines. Le plus important d'entre eux, est son utilisation en tant qu'intermédiaire dans la synthèse et la fabrication de nombreux composés organiques comme les anhydrides phtaliques, les colorants, les solvants, les plastifiants, les teintures, les résines, les insecticides, les dispersants dans les caoutchoucs et les agents de tannage. De plus, il est souvent utilisé comme répulsif de mites, pour la préservation du bois et pour la fabrication de certains produits pharmaceutiques et de désinfectants (Brignon et al., 2006 ; Dubé, 2012).

II.2.4. Comportement dans l'environnement

Le naphthalène est présent dans l'environnement (air, eau, sol). Les concentrations de ce polluant dans les différents compartiments sont résumées dans le Tableau II.5 ci-dessous.

Tableau II.5 : Présence de naphthalène dans l'environnement (Verschueran, 1993).

Milieu	Concentrations
Air	< 1 ng.L ⁻¹
Eau de mer	< 10 ng.L ⁻¹
Sols	< 2 µg.kg ⁻¹
Sédiments	< 2 µg.kg ⁻¹

Etant très volatil, 92,2% des rejets de naphthalène se font dans l'air où son temps de demi-vie est d'une journée. Ces rejets sont généralement dus à la combustion, la fumée de tabac, la vaporisation des boules anti mites et son évaporation de la surface du sol ou de l'eau.

Environ 5% de ces rejets se font dans l'eau où il est peu soluble avec un temps de demi-vie de quelque mois. Cela est dû en grande partie aux procédés de production et de

distillation de goudron de houille, aux effluents des installations de préservation du bois et aux marées noires.

À proximité des sources ponctuelles de rejet, telles que les sites de déchets chimiques, les concentrations de naphthalène peuvent être élevées dans le sol. Le naphthalène est relativement mobile avec une adsorption modérée ($K_{oc} = 125$) et un temps de demi-vie de 30 ans. Sachant que 10% de ces rejets sont associés à la matière organique et se fixent dans le sédiment, le naphthalène contribue fortement à la pollution des sols (Brignon et al., 2006 ; Bisson et al., 2011).

Afin de quantifier le naphthalène adsorbé par le sol, le choix d'une méthode d'analyse est nécessaire.

II.2.5. Méthodes d'analyse du naphthalène

II.2.5.1. Naphthalène dans la phase liquide (eau)

La spectrométrie d'absorption est couramment appliquée en analyse minérale, et en milieu organique. Cependant, elle nécessite une instrumentation sophistiquée : une source d'énergie, un monochromateur et un système de détection. Selon la nature de la source d'énergie et le système de détection, il est possible de distinguer (Burgot, 2006) :

- **La spectroscopie** qui utilise la chaleur comme source d'excitation et une détection visuelle.
- **La spectrographie** qui utilise la chaleur ou la lumière comme source d'excitation et une détection par enregistrement sur une plaque photographique.
- **Les spectrométries** qui utilisent la lumière comme source d'excitation. Selon la détection, on distingue : la colorimétrie (détection visuelle), la photométrie (sélection d'un domaine de spectre à l'aide d'un filtre et utilisation d'une cellule photoélectrique), et la spectrophotométrie (sélection d'une longueur d'onde à l'aide d'un monochromateur et utilisation d'une cellule photoélectrique).

La spectrophotométrie dans le domaine ultraviolet est l'une des méthodes les plus utilisées pour l'étude des équilibres et des cinétiques en solution. La partie du spectre UV/Visible désigne la plage spectrale s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge c'est-à-dire entre 180 et 1100 nm. La spectrophotométrie UV/Visible est relativement pauvre en informations concernant les structures des composés, par contre son

exploitation pour l'analyse quantitative est intense, par application de la loi de Beer Lambert (Rouessac, 2004).

Lorsqu'un faisceau de rayonnement monochromatique incident et d'intensité (I_0) traverse une substance colorée, il y a absorption d'énergie de sorte que l'intensité du faisceau émergent (I) est inférieure à I_0 (Figure II.1).

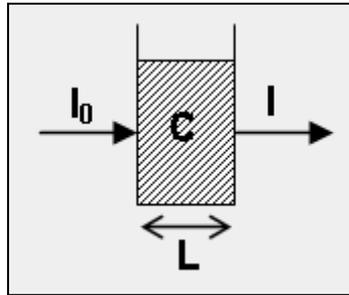


Figure II.1 : Principe de l'absorption.

Cette absorption monochromatique obéit à la loi de Beer-Lambert qui s'exprime sous la forme:

$$DO = \text{Ln} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon_{\lambda} \cdot L \cdot C \quad (\text{II.4})$$

Avec

I/I_0 : La transmission exprimée en pourcentage (%),

I_0, I : Les intensités du faisceau de la lumière monochromatique de longueur d'onde « λ » donnée, respectivement à l'entrée et à la sortie d'une cellule de référence remplie de la solution à analyser,

C : La concentration de la solution (mg/L),

L : La longueur du trajet optique de la cellule en cm généralement $L = 1$ cm,

ε_{λ} : Le coefficient d'absorption massique (L/mg/cm) à la longueur d'onde λ .

Cette loi, qui ne concerne que la fraction de la lumière absorbée, est vérifiée dans les conditions suivantes (Burgot, 2006) :

- la lumière utilisée doit être monochromatique ;
- la solution ne doit être ni fluorescente ni hétérogène ;
- le soluté ne doit pas donner lieu à des transformations photochimiques ;
- le soluté ne doit pas donner des associations variables avec le solvant.
- les concentrations doivent être faibles.

Dans le cadre de ce projet, nous avons analysé le naphthalène dans l'eau par spectrophotométrie UV-Visible pour les raisons suivantes :

- Il s'agit d'une méthode simple, rapide, reproductible et convient exceptionnellement pour l'analyse d'un grand nombre d'échantillons,
- Elle permet la détermination de la concentration de la solution par simple mesure de la densité optique (DO) de celle-ci,
- Ce choix est également lié à la sensibilité recherchée, au coût de l'analyse et à la disponibilité de l'appareil.

II.2.5.2. Naphtalène dans la matrice solide (sol)

La chromatographie est une méthode d'analyse immédiate qui permet de séparer les constituants d'un mélange. Cependant, cette méthode nécessite une instrumentation sophistiquée : un réservoir de solvant (éluant), une pompe, un injecteur, une colonne, un détecteur et un intégrateur. Elle est basée sur les différences entre les constantes d'équilibre des constituants d'un mélange lors de leur partage entre une phase mobile dans la quelle ils sont solubles et une phase stationnaire qui les retarde. Sous l'effet d'entraînement exercé par la phase mobile et l'effet de rétention exercé par la phase stationnaire, les constituants du mélange se déplacent à des vitesses différentes d'où leur séparation.

La chromatographie peut être en couche mince (CCM), en phase gazeuse (CPG) ou en phase liquide à haute performance (HPLC).

Contrairement à la chromatographie en phase gazeuse, la chromatographie en phase liquide n'est limitée ni par la volatilité de l'échantillon ni par sa stabilité thermique. Pour ses avantages, la HCPL est utilisée pour l'analyse d'un grand nombre de familles de composés organiques : protéines, pesticides, polymères synthétiques et parmi eux les produits pétroliers. La Figure II.2 présente le principe de fonctionnement de la HPLC, (Rosset et al., 1982).

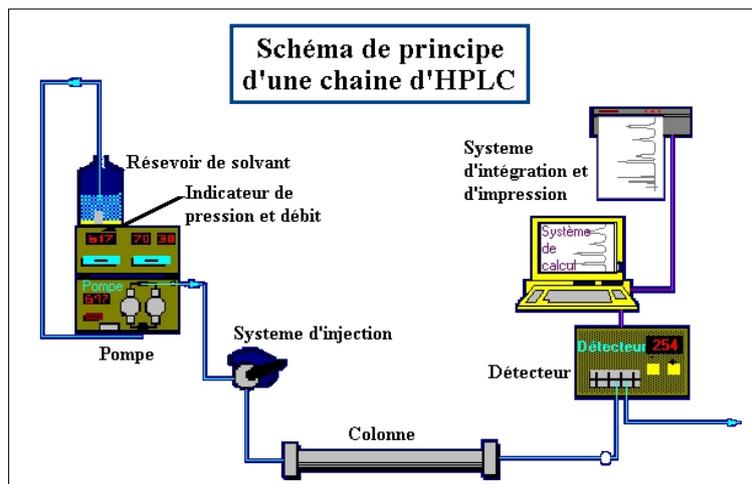


Figure II.2 : Principe de fonctionnement de la HPLC.

Les composés à analyser (solutés), initialement contenus dans la phase solide, sont mis en solution dans un solvant. Ce mélange est introduit dans la phase mobile liquide qui est poussée par la pompe sous haute pression et parcourt ainsi le système chromatographique. Les composés en solution se répartissent alors suivant leur affinité entre la phase mobile et la phase stationnaire dans la colonne chromatographique. En sortie de colonne, grâce au détecteur les différents solutés sont caractérisés par un pic. L'ensemble des pics enregistrés est appelé chromatogramme. Les données sont, par la suite, traitées par l'intermédiaire d'un intégrateur. Une intégration, qui consiste à mesurer la surface sous un pic, dépend de la largeur du pic et du seuil d'intégration représentant la valeur du signal à partir de laquelle le calculateur repère un début de pic (Rosset et al., 1982).

Dans le cadre de ce projet, nous avons analysé le naphthalène dans le sol par une HPLC équipée d'un détecteur UV-Visible pour les raisons suivantes :

- Il s'agit d'une méthode qui permet de suivre en continu la séparation et de mesurer la concentration des solutés,
- Le produit à détecter absorbe la lumière à une longueur d'onde accessible à l'appareil,
- La phase mobile n'absorbe pas la lumière à la longueur d'onde que nous avons choisie,
- Le coefficient d'absorption de l'échantillon suffisamment grand,
- Ce choix est également lié à la sensibilité recherchée et à la disponibilité de l'appareil.

III.1. Contamination du sol

Le sol est considéré comme une ressource non renouvelable menacée. Etant à la base de toutes les activités humaines, il est très souvent exposé à des risques de pollution multiples (Michel, 2009). Un sol pollué est défini comme étant un sol dont la contamination, diffuse ou ponctuelle, par une substance, peut représenter un danger pour l'homme ou pour l'environnement. Les principaux polluants du sol sont les métaux lourds, certains composés halogénés, ou encore certains composés organiques, en particulier les hydrocarbures aromatiques (Abismail, 2001). Ces derniers sont les polluants les plus rencontrés et proviennent généralement de fractions pétrolières qui sont des mélanges complexes d'hydrocarbures. Une fois que les HAP sont en contact avec le sol, ils migrent dans sa matrice pour aller ensuite, se loger dans des sites préférentiels où ils finissent par être retenus moyennant différents types de liaisons.

Dans ce chapitre, l'accent sera mis sur la pollution des sols par les HAP en expliquant leurs modes de migration et de rétention, et enfin, leurs effets sur le sol.

III.1.1. Cheminement et devenir des contaminants dans le sol

Lorsqu'un sol est pollué par des hydrocarbures, le cheminement de ces derniers à travers la matrice « sol » dépend de leurs caractéristiques physico-chimiques, de celles du sol, ainsi que de sa nature et sa structure.

Après un déversement à la surface, les hydrocarbures ont tendance à s'étaler avant de s'infiltrer dans le sol. Cette migration en profondeur suit tout un mécanisme de transport qui peut être mathématiquement modélisé en s'appuyant sur les équations décrivant les écoulements polyphasiques de fluides non miscibles (l'air, l'eau, et les hydrocarbures principalement) dans un milieu relativement homogène, poreux et perméable. De nombreux auteurs ont développé des modèles de transport des hydrocarbures dans le sol, et ont montré que ce transport dépendait de paramètres tels que la perméabilité du sol, ou encore la viscosité du polluant (Bergue et al., 1986). Dans la plupart des cas, les hydrocarbures pénètrent dans les couches superficielles du sol sous l'effet, entre autres, de la percolation des eaux de pluie. Cependant, il arrive parfois que les hydrocarbures migrent en profondeur jusqu'à atteindre et polluer la nappe phréatique.

Une fois en contact avec le sol, les hydrocarbures peuvent subir des transformations physiques, chimiques ou biologiques telles que l'évaporation, la photodécomposition, ou

encore la dégradation bactérienne (ou biodégradation) qui peuvent modifier leur composition (Ecknig et al., 2001).

III.1.2. Localisation des HAP dans le sol

La présence des HAP en plus ou moins grande quantité dans le sol dépend de la profondeur ; en effet, les concentrations en HAP diminuent avec la profondeur (Lutz, 2006).

Des études ont mis en évidence l'influence de la granulométrie du sol sur la concentration en HAP. En effet, les HAP ont tendance à se concentrer dans les limons. Leur concentration dans les particules d'argile et de sable étant assez faible (Amellal et al., 2001 ; Ecknig et al., 2001).

Une partie des HAP peut se volatiliser et rester dans la phase gazeuse du sol, ou encore se dissoudre dans la phase liquide. Dans le cadre de notre projet, nous nous intéresserons uniquement au phénomène de rétention des HAP dans la phase solide du sol.

III.1.3. Rétention des HAP dans le sol et liaisons mises en jeu

Le sol étant un système triphasique complexe, la rétention des HAP dans le sol peut se faire de plusieurs manières. Ainsi, différentes associations sol-contaminant sont possibles et diffèrent entre elles par la nature des liaisons qu'elles mettent en jeu. Il existe six principaux types d'association connus (Figure III.1) :

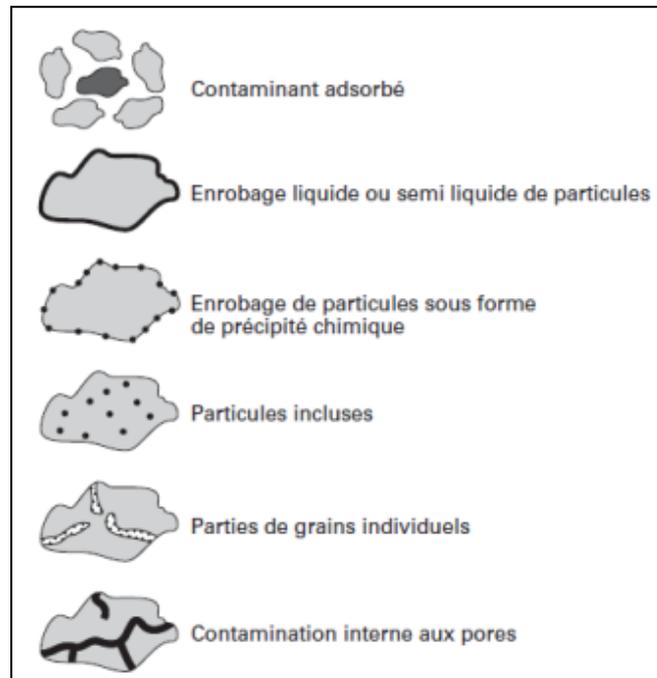


Figure III.1 : Types d'association contaminant-sol (Van Der Velpen et al., 2004).

- **Contaminant adsorbé** lorsque le contaminant s'adsorbe sur la surface externe des particules du sol. Dans le cas des HAP, leur adsorption est plus importante sur les particules fines, et surtout sur la fraction organique. Le polluant est ici facilement extractible (Lutz, 2006).
- **Enrobage liquide ou semi-liquide** rencontré dans le cas de contaminants organiques liquides ou semi-liquides qui peuvent enrober les particules du sol.
- **Enrobage sous forme de précipité chimique** rencontré lorsque les contaminants, tels que les métaux, précipitent à partir de la solution et enrobent les particules du sol.
- **Particules incluses** rencontrées lorsque les contaminants forment des particules incluses dans la matrice du sol sans forcément être liées à ses particules. Dans le cas des HAP, ce phénomène d'inclusion peut être consécutif à l'adsorption. Il conduit à un rassemblement des molécules de HAP à l'intérieur du sol qui deviennent alors difficilement extractibles (Kottler et al., 2001)
- **Partie de grains individuels** lorsque la contamination touche un grain individuel ou une partie spécifique de la matrice.
- **Contamination interne aux pores** qui touche, dans ce cas, l'intérieur des pores et peut complètement les boucher si le contaminant est liquide.

Ainsi, la rétention des HAP dans le sol peut se faire de différentes manières, en mettant en jeu des liaisons plus ou moins fortes qui rendent l'extraction des contaminants plus ou moins difficile. Lorsque le contaminant est lié au sol par des liaisons fortes, la dégradation par les microorganismes est amoindrie, et le sol se comporte alors comme un réservoir inerte dans lequel les HAP se trouvent « piégés » (Lutz, 2006).

Dans le cadre de notre projet, c'est plus particulièrement la rétention des HAP par des liaisons d'adsorption qui sera étudiée.

III.2. Théorie de l'adsorption

L'adsorption est un des modes de rétention des HAP dans le sol. Ces derniers ont tendance à se fixer, assez facilement, sur les particules du sol, en particulier sur la matière organique (Calvet, 1989). Les molécules de HAP dissoutes étant sensibles à la biodégradation, leur adsorption sur le sol limite ce phénomène en les rendant moins « disponibles » aux agents de dégradation biologiques (Lutz, 2006).

III.2.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène durant lequel des molécules de fluide, appelé adsorbat, se fixent sur la surface d'un solide, appelé adsorbant, jusqu'à l'établissement d'un certain équilibre entre les molécules adsorbées et celles présentes dans la phase fluide. Ce phénomène résulte de l'existence de forces non compensées à la surface du solide (Ruthven, 2006 ; Sun et al., 2003).

Lorsque ces forces sont d'origine physique, on parle de physisorption. Dans ce cas, les molécules d'adsorbat et d'adsorbant sont liées par des interactions électrostatiques ou par des forces de Van der Waals dont l'énergie de liaison, relativement faible, permet la désorption aisée des molécules, et rend ainsi le processus parfaitement réversible.

Au contraire, on parlera de chimisorption lorsque les molécules d'adsorbat et d'adsorbant sont liées par des forces d'origine chimique. Dans ce cas, le processus est peu, voire, non réversible du fait de la forte énergie de liaison caractérisant les liens chimiques.

Il est possible de distinguer entre ces deux types d'adsorption en faisant appel à des critères tels que la chaleur d'adsorption, l'effet de la température, la cinétique, la réversibilité, ou encore la spécificité. Cependant, dans des cas où les deux phénomènes sont concomitants et difficilement différenciables, on parlera simplement, et de manière plus générale, de processus de sorption (Chitour, 1992 ; Sun et al., 2003).

III.2.2. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption est une caractéristique de l'adsorbant. Elle désigne l'aptitude du solide à adsorber les différents constituants d'un mélange ou d'une solution. C'est une propriété déterminante pour les performances du processus d'adsorption (Sun et al., 2003). Elle s'exprime par quantité de matière adsorbée par gramme d'adsorbant, et varie avec la nature de l'adsorbant, la concentration ou la pression de la phase fluide, ou encore la température. En effet, la capacité d'adsorption est d'autant plus importante que la température est faible (Koller, 2009).

Pour un système donné adsorbant-adsorbat, les quantités adsorbées à l'équilibre sont caractérisées par des isothermes d'adsorption. Pour des systèmes d'adsorption liquide-solide, comme dans notre cas, c'est la mesure des concentrations qui sert à décrire l'évolution du processus (Sun et al., 2003).

III.2.3. Chaleur d'adsorption et effet de la température

L'adsorption est le plus souvent un processus exothermique qui mène à des variations de températures pouvant influencer sur ses performances. Cette exothermicité se traduit par le dégagement d'une certaine quantité de chaleur appelée chaleur d'adsorption.

Le phénomène d'adsorption provoque ainsi une élévation globale de la température qui, à son tour, provoque une diminution de la quantité adsorbée. Cependant, l'effet de la température sur une chimisorption est plus difficile à mettre en évidence, car d'autres paramètres tels que la surface d'adsorption ou l'arrangement des molécules entrent en ligne de compte (Chitour, 1992 ; Sun et al., 2003).

III.2.4. Mécanisme d'adsorption

L'adsorption de polluants organiques (adsorbat) sur le sol (adsorbant) s'effectue, généralement, en quatre étapes. Le mécanisme d'adsorption peut se résumer comme suit (Figure III.2) :

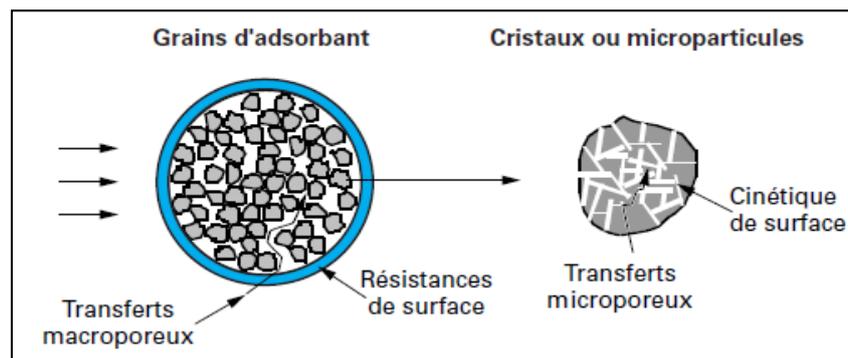


Figure III.2 : Mécanisme d'adsorption (Sun et al., 2003).

- **Transfert de masse externe (résistances de surface) :** les molécules d'adsorbat traversent la couche limite pour arriver à la surface des particules.
- **Transfert de masse interne macroporeux :** les molécules se propagent dans les interstices formés entre les particules.
- **Transfert de masse interne microporeux :** les molécules diffusent dans les micropores des particules.
- **Cinétique d'adsorption intrinsèque :** les molécules se fixent sur la surface spécifique des particules.

Le déroulement plus ou moins rapide des deux premières étapes dépend du comportement hydrodynamique du système, contrairement à celui des étapes suivantes qui

dépend uniquement des propriétés physiques et chimiques de l'adsorbant et de l'adsorbé (Koller, 2009).

III.2.5. Cinétique d'adsorption

Le processus d'adsorption est généralement très rapide et l'équilibre peut être, dans certaines conditions, atteint en seulement quelques minutes. Cependant, il est constaté qu'il est plus rapide à réaliser dans le cas d'une physisorption que dans le cas d'une chimisorption (Chitour, 1992).

Dans de nombreux cas, on suppose que l'équilibre est atteint instantanément pour faciliter les calculs (Koller, 2009). Toutefois, la cinétique d'adsorption dépend en réalité de plusieurs paramètres tels que : la température, la pression, ou encore, la nature des forces mises en jeu entre les molécules d'adsorbé et les molécules d'adsorbant (Chitour, 1992).

Globalement, le mécanisme d'adsorption lors de la contamination des sols par les HAP peut être résumé en deux principales phases : la première est le transport des contaminants vers les sites de sorption, elle englobe les premières étapes du mécanisme d'adsorption et est décrite par une cinétique de transfert relativement lente. La seconde, correspond à l'adsorption proprement dite et est décrite par une cinétique chimique beaucoup plus rapide. C'est donc la cinétique de la première phase qui limite le processus global d'adsorption, en faisant intervenir des paramètres classiques de transfert de matière tels que la diffusivité et le coefficient de partage (Koller, 2009 ; Michel, 2009 ; Sun et al., 2003).

La connaissance de cette cinétique d'adsorption est capitale pour une telle étude car elle renseigne sur les mécanismes mis en jeu au cours de la contamination des sols, et sur les paramètres physiques influant sur ce processus (Koller, 2009).

Pour étudier la cinétique globale d'adsorption, il est indispensable de modéliser le transfert des contaminants par des équations mathématiques. En général, l'établissement de l'équilibre d'adsorption est relié au temps par une loi exponentielle (Koller, 2009).

Dans le cadre de notre projet, c'est l'adsorption liquide-solide qui est étudiée. De nombreuses tentatives ont été faites pour étudier de manière générale le comportement des systèmes liquide-solide, mais deux principaux modèles mathématiques sont retenus pour décrire la cinétique de ce type d'adsorption (Ho, 2004).

III.2.5.1. Modèle cinétique de pseudo-premier ordre (modèle de Lagergren)

En 1898, Lagergren a été le premier à décrire les systèmes d'adsorption liquide-solide en se basant sur la capacité d'adsorption du solide. Il a proposé un modèle cinétique de pseudo-premier ordre, appelé ainsi pour le distinguer du premier ordre du fait qu'il soit basé sur la capacité d'adsorption du solide et non sur la concentration de la phase fluide. L'équation cinétique proposée est la suivante :

$$\frac{dQ}{dt} = k_1(Q_e - Q) \quad (\text{III.1})$$

Avec :

k_1 : constante de vitesse du pseudo-premier ordre (s^{-1}),

Q : quantité adsorbée par le solide à l'instant t (mg/g),

Q_e : quantité adsorbée par le solide à l'équilibre (mg/g).

L'intégration de l'équation (III.1) donne la forme linéaire suivante :

$$\ln(Q_e - Q) = \ln Q_e - k_1 t \quad (\text{III.2})$$

Cette équation a été largement utilisée pour l'étude des systèmes dont l'adsorbat est, comme dans notre cas, en phase aqueuse (comme des ions métalliques ou encore des polluants organiques), et l'adsorbant d'origine biologique, organique, ou minérale.

D'après la forme de l'équation, il suffirait d'obtenir une évolution linéaire de $\ln(Q_e - Q)$ en fonction du temps pour affirmer qu'une cinétique est du pseudo-premier ordre.

III.2.5.2. Modèle cinétique de pseudo-second ordre

Un autre modèle cinétique est proposé et indique l'existence de liaisons chimiques entre les molécules d'adsorbat et d'adsorbant. Ce modèle est basé sur l'équation suivante :

$$\frac{dQ}{dt} = k_2(Q_e - Q)^2 \quad (\text{III.3})$$

Avec :

k_2 : constante de vitesse pour une cinétique de pseudo-second ordre (g/mg.s).

L'intégration de l'équation (III.3) donne la forme linéaire suivante :

$$\frac{1}{Q_e - Q} = \frac{1}{Q_e} + k_2 t \quad (\text{III.4})$$

Une évolution linéaire de $1/(Q_e - Q)$ en fonction du temps renvoie alors à une cinétique de pseudo-second ordre. En pratique, pour éviter d'avoir à estimer le Q_e , il est préférable de tracer t/Q en fonction du temps suivant l'expression :

$$\frac{t}{Q} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (\text{III.5})$$

III.2.6. Isothermes d'adsorption

L'évolution du phénomène d'adsorption est non stationnaire et s'arrête lorsque l'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat et l'adsorbant est atteint. Le temps mis pour atteindre cet équilibre dépend de la nature du couple adsorbat-adsorbant, de la pression ou de la concentration de l'adsorbat dans la phase fluide, mais aussi de la température à laquelle est conduite l'adsorption. A cet effet, on peut opérer expérimentalement dans des conditions isothermes ou isobares pour suivre l'évolution de la quantité adsorbée (Chitour, 1992 ; Koller, 2009).

Il est cependant plus aisé, à l'échelle du laboratoire, de se placer dans des conditions isothermes ; c'est pourquoi, on caractérise les données relatives au phénomène d'adsorption par un diagramme appelé isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est traduite par une relation empirique donnant l'évolution de la quantité adsorbée en fonction de la concentration de la solution (ou en fonction de la pression dans le cas d'un adsorbat gazeux).

La nature du couple adsorbat-adsorbant donne lieu à différentes classes d'isothermes (Koller, 2009).

III.2.6.1. Classification des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont le plus souvent représentées par des modèles mathématiques mis au point à posteriori, après observation de données expérimentales. Quatre différents modèles d'isothermes sont connus et sont représentatifs des phénomènes les plus rencontrés en réalité. Il est possible de distinguer les isothermes de type C, L, H, et S présentées par la Figure III.3.

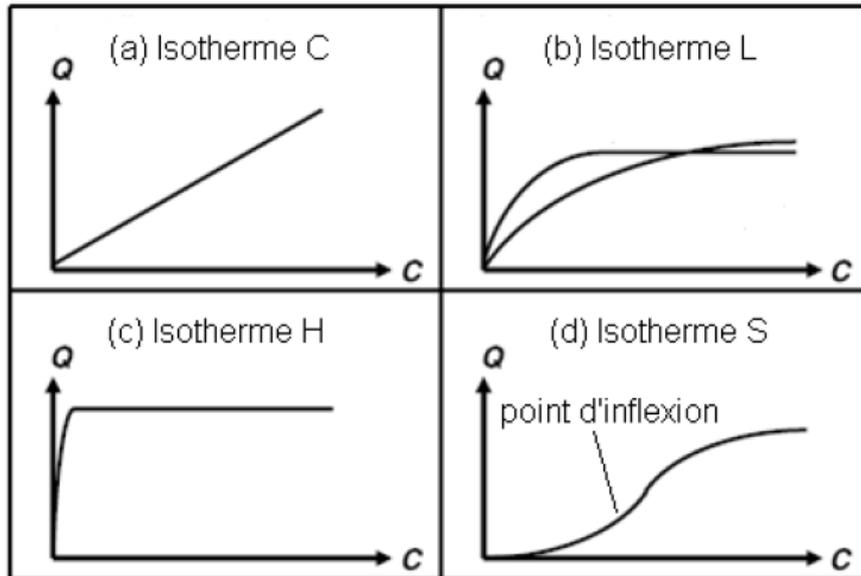


Figure III.3 : Types d'isothermes (Giles et al., 1974).

- **L'isotherme C** est représentative d'une sorption linéaire.
- **L'isotherme S** est une sigmoïde présentant un point d'inflexion ; elle renvoie à la coexistence de deux phénomènes opposés.
- **L'isotherme L** englobe deux cas de figures définis par deux modèles différents : le premier cas où la sorption atteint un palier correspondant à un maximum de sorption et qui est représenté par le modèle de Langmuir. Et le second cas où la sorption n'atteint pas de palier et qui est représenté par le modèle de Freundlich.
- **L'isotherme H** est un cas particulier de l'isotherme L puisqu'elle présente la même allure avec un coefficient directeur plus important dans la partie linéaire. Les isothermes L et H sont les plus fréquemment rencontrées (Giles et al., 1974).

III.2.6.2. Modèles d'isothermes

Ces modèles ont été mis au point pour décrire le comportement d'un système de sorption d'un constituant unique présent en solution.

❖ Modèle linéaire

L'isotherme donnée par ce modèle se présente sous la forme d'une droite passant par l'origine et dont l'équation donne la relation linéaire suivante (Michel, 2009) :

$$Q_e = K_D \cdot C_{eq} \quad (\text{III.6})$$

Avec :

K_D : coefficient de partage (L/g),

C_{eq} : concentration de la solution à l'équilibre (mg/L).

La quantité adsorbée évolue ainsi proportionnellement à la concentration à l'équilibre, et le facteur de proportionnalité est en réalité un coefficient de partage définissant la répartition du constituant adsorbé entre la phase liquide et la phase solide du sol. Il est relié au taux de matière organique du sol et au K_{oc} par la relation suivante :

$$K_D = f_{oc} \cdot K_{oc} \quad (\text{III.7})$$

Avec :

f_{oc} : fraction massique de carbone organique dans le sol (%)

K_{oc} : coefficient de partage entre l'eau du sol et le carbone organique du sol.

Ce coefficient de partage indique ainsi l'aptitude d'un constituant à se fixer sur la matière organique du sol; en effet, une grande valeur du K_D renvoie à un important phénomène de fixation du constituant à la matière organique (Gidda, 2003).

Ce modèle est en réalité valable pour tous les systèmes adsorbant-adsorbat dans des domaines de concentration très faibles, et par conséquent, pour des quantités adsorbées faibles (Sun et al., 2003).

❖ **Modèle de Langmuir**

Ce modèle est utilisé pour les systèmes de sorption dont l'adsorbant présente une capacité d'adsorption maximale. C'est le modèle empirique le plus utilisé, et il s'exprime à température constante, par la relation suivante (Michel, 2009) :

$$Q_e = Q_{max} \frac{K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (\text{III.8})$$

Avec :

K_L : coefficient de Langmuir (L/mg),

Q_{max} : capacité maximale de sorption (mg/g),

C_{eq} : concentration de la solution à l'équilibre (mg/L),

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

La transformée linéaire de cette équation donne la formule suivante :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}} + \frac{1}{K_L Q_{max}} \frac{1}{C_{eq}} \quad (\text{III.9})$$

En portant $(1/Q_e)$ en fonction de $(1/C_{eq})$ on obtient une droite dont l'ordonnée à l'origine et la pente nous permettent de calculer les paramètres du modèle Q_{max} et K_L .

Le modèle de Langmuir a été développé en tenant compte des hypothèses suivantes (Chitour, 1992) :

- L'adsorption se fait sur des sites de sorption localisés, et chaque site reçoit une seule molécule d'adsorbat. Il suppose aussi que la surface du solide est homogène, énergétiquement uniforme, et que tous les sites de sorption sont identiques.
- Les interactions entre les molécules adsorbées sont négligées. Seules les liaisons entre adsorbat et adsorbant sont prises en compte.
- Le nombre de sites de sorption pour une surface d'adsorbant donnée est constant, et ne varie pas avec la température ou le temps.
- Chaque site peut se lier à chaque molécule que d'une seule façon.

❖ **Modèle de Freundlich**

Il est utilisé pour décrire des systèmes ne présentant pas de maximum d'adsorption (Michel, 2009). Ce modèle est basé sur l'équation suivante :

$$Q_e = K_F \cdot C_{eq}^n \quad (\text{III.10})$$

Avec :

Q_e : quantité adsorbée sur le solide à l'équilibre (mg/g),

C_{eq} ; concentration de la solution à l'équilibre (mg/L),

K_F : coefficient de partage de Freundlich $(L/g)^{1/n}$,

n : constante adimensionnelle liée à la non linéarité de la courbe.

En passant au logarithme népérien, on obtient la forme linéaire suivante :

$$\ln Q_e = \ln K_F + n \cdot \ln C_{eq} \quad (\text{III.11})$$

En portant $(\ln Q_e)$ en fonction de $(\ln C_{eq})$, on obtient une droite dont l'ordonnée à l'origine et la pente nous permettent de calculer les paramètres du modèle n et K_F .

D'un point de vue thermodynamique, le coefficient K_F représente la capacité de sorption du solide (Michel, 2009). Quant à la constante n , elle représente les interactions entre les différentes substances du système de sorption ; elle prend des valeurs inférieures à 1 (souvent entre 0.3 et 0.5), Chitour (1992).

Ces modèles d'isothermes sont valables pour des systèmes à un seul constituant. D'autres modèles de coadsorption ont cependant été mis au point pour décrire l'adsorption de mélanges de constituants. Ces modèles sont nettement plus compliqués que les modèles développés pour les corps purs (Sun et al., 2003).

III.3. Facteurs influençant la rétention des HAP dans le sol

L'adsorption des HAP sur le sol, leur rétention, et leur comportement d'une manière générale, sont influencés par de nombreux paramètres dont le plus important est la matière organique.

En effet, de nombreux auteurs ont réussi à mettre en évidence l'implication directe de la matière organique dans la rétention des HAP. Les molécules de HAP, ayant une affinité avec les sites hydrophobes de la matière organique, s'adsorbent et créent des liaisons qui les rendent moins accessibles. Ainsi, la présence de HAP est théoriquement d'autant plus importante que le sol est riche en matière organique (Conte et al., 2001 ; Bogan., et al 2003).

La rétention des HAP dans le sol peut aussi être influencée par les argiles. Cette influence peut être directe ou indirecte ; en effet, les argiles peuvent soit contribuer à la rétention en adsorbant les polluants, ou alors, elles peuvent interagir avec la matière organique du sol et augmenter son affinité avec les HAP.

Un autre paramètre important est le temps de contamination ou de maturation qui est défini comme étant le temps de contact entre le sol et les HAP. Il a été montré qu'au bout de 30 jours de contamination, 50 à 70% des HAP sont fortement liés au sol et deviennent non extractibles, ce qui implique qu'un éventuel traitement d'un sol pollué est d'autant moins efficace que le temps de contamination est important.

Enfin, à ces paramètres, s'ajoutent les propriétés physico-chimiques des HAP et l'activité biologique au sein du sol qui peuvent influencer la rétention (Kottler et al., 2003).

III.4. Caractéristiques d'un sol pollué par les HAP

La pollution par les HAP peut entraîner des modifications du sol d'ordre physique, chimique ou encore biologique.

- **Modifications d'ordre physique :** le sol, une fois pollué, présente un aspect poudreux dispersé, et par conséquent, une meilleure circulation de l'eau et de l'air, et un taux d'humidité plus important.

- **Modifications d'ordre chimique :** une pollution peut entraîner une légère variation de la composition chimique du sol en favorisant la présence de certains composés chimiques (métaux, soufre,...etc.).

Par ailleurs, l'éventuelle oxydation des composés organiques et la rupture des noyaux aromatiques peuvent entraîner une acidification du sol. Enfin la composition en Carbone peut varier du fait de la volatilisation des composés légers, ou par des émanations de gaz carbonique.

- **Modifications d'ordre biologique :** la pollution peut avoir un effet sur la flore et la microflore du sol (Bergue et al., 1986).

IV.1. Techniques de traitement des sols contaminés par les HAP

Pour le traitement des sols pollués par les HAP, plusieurs méthodes ont été développées : elles peuvent être physiques, thermiques, chimiques ou encore biologiques. Chaque technique suit un procédé déterminé et présente des avantages et des inconvénients résumés dans le Tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Comparaison des méthodes de traitement des sols pollués par les HAP.
(Chaplain, 1996 ; Croze, 2008 ; Jeannot, 2001 ; Khan, 2004 ; Lecomte, 1995).

Méthode	Procédé	Avantages et inconvénients
Physique	Consiste à transférer et concentrer les polluants vers des points de récupération, en utilisant pour leur transport un fluide injecté ou présent dans le sol.	-Economique, -traite l'ensemble des contaminants, -limité par les quantités de particules fines dans le sol (supérieur à 30%), -dépend de la teneur en argiles et limons, -nécessite plusieurs solvants en cas de polycontamination, - traitement des eaux de lavage.
Thermique	Consiste à utiliser les hautes températures pour dégrader les polluants en dioxyde de carbone (CO ₂) et en eau (H ₂ O).	-Indépendante de la concentration en polluants, -détruit la faune et flore du sol.
Chimique	Consiste à mettre en jeu un réactif pour extraire les polluants ou les transformer en une forme moins nocive, plus stable, moins mobile, ou inerte.	-Efficace, -étape de prétraitement pour les procédés biologiques, -coûteux, -milieu liquide.
Biologique	Consiste à utiliser des organismes vivants ou des microorganismes pour dégrader les contaminants organiques qui se transforment en molécules de moins en moins polluantes.	-Traite tous les types de sols, -ne nécessite pas de grosses infrastructures, -réalisable sur ou à proximité du site (évite le transport coûteux des sols), -ne génère pas de déchets, -moins efficace, -limité aux hydrocarbures légers, -limité à une concentration seuil.

Au cours de cette étude, nous allons nous intéresser plus particulièrement à une technique de traitement des sols par voie chimique à savoir la méthode Fenton.

IV.2. Traitement par la méthode Fenton

Le traitement par réaction Fenton est l'un des Procédés d'Oxydation Avancée (POA) qui consistent à combiner deux ou trois réactifs, dans des conditions particulières, afin d'engendrer des réactions d'oxydoréduction mettant en jeu des radicaux hydroxyles. Ces derniers sont des molécules composées d'un atome d'oxygène et d'un atome d'hydrogène, et issues de la rupture homolytique d'une liaison covalente. Cette structure confère aux radicaux hydroxyles une très grande polarité et donc une très forte réactivité vis-à-vis de nombreux composés chimiques, notamment des composés organiques. C'est ce fort pouvoir oxydant qui est mis à profit dans les POA (Zaviska et al., 2009).

Les POA, et plus particulièrement la réaction Fenton, ont été développés pour le traitement des effluents industriels tels que les eaux contaminées par des composés organiques récalcitrants comme les HAP.

Depuis environ une vingtaine d'années, la réaction Fenton, qui était à la base utilisée pour la décontamination des eaux, a été adaptée à la dépollution des sols. En effet, de nombreuses études se sont concentrées sur la possibilité d'appliquer cette méthode, seule ou couplée à un traitement biologique, pour les sols contaminés par les HAP. (Lu et al., 2010 ; Malikova et al., 2009 ; Nam et al., 2001).

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

IV.2.1. Traitement par Fenton-like

Les traitements par Fenton conventionnel et modifié sont tous deux basés sur une réaction entre le peroxyde d'hydrogène et les ions Fe^{2+} , mais la différence entre les deux méthodes se situe principalement dans les conditions de pH dans lesquelles la réaction est conduite. En effet, le Fenton conventionnel qui est conduit dans un milieu très acide s'est avéré incompatible avec la présence de vie dans le sol (faune et flore), et a ainsi dû être modifié pour étendre son domaine d'application à des milieux presque neutres.

Le traitement par Fenton-like est, quant à lui, basé sur une réaction mettant en jeu de le peroxyde d'hydrogène et des ions Fe^{3+} issus de catalyseurs hétérogènes qui peuvent être des oxydes de fer. Ces oxydes peuvent être soit des réactifs ajoutés au même titre que le peroxyde d'hydrogène, soit des oxydes naturellement présents dans le sol tels que : la goethite (α -FeOOH), l'hématite (α -Fe₂O₃) ou encore la magnétite (Fe₃O₄). D'ailleurs, beaucoup des études effectuées en matière de décontamination par Fenton se sont faites en n'utilisant que le fer naturellement présent dans la fraction minérale de la matrice « sol », Rivas (2006).

IV.2.2. Mécanisme de la réaction Fenton-like

Une fois le peroxyde d'hydrogène mis en contact avec la source de fer, des radicaux hydroxyles sont engendrés et un cycle d'oxydoréduction est ainsi lancé suivant un mécanisme radicalaire composé des étapes présentées sur la Figure IV.1.

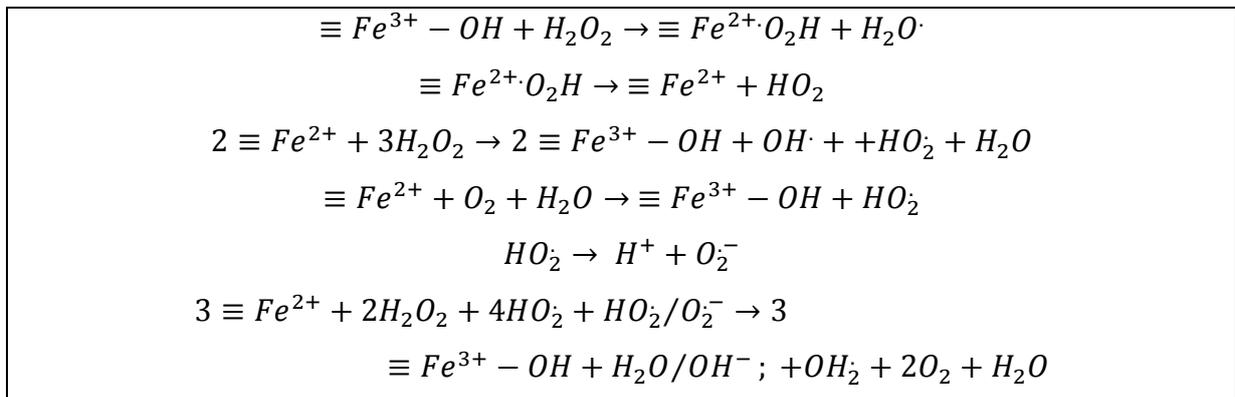


Figure IV.1 : Mécanisme réactionnel du Fenton-like (Yap et al., 2011).

La première étape conduit à la formation d'un complexe entre le H₂O₂ et l'oxyde de fer, puis un échange d'électrons au sein même de ce complexe conduit à une dissociation irréversible pour donner des ions Fe²⁺ et un radical HO₂·.

De cette manière, les espèces produites par ces réactions réagissent avec les HAP dissous en phase aqueuse en les oxydant ou en les réduisant. Ainsi, la phase liquide en contact avec le sol pollué se trouve moins concentrée en HAP, et sous l'effet du gradient de concentration, une désorption des HAP du sol vers la solution sera favorisée (Yap et al., 2011). Le traitement par Fenton-like dépollue donc indirectement le sol. Mais avec certaines concentrations élevées de H₂O₂, il a été constaté que la dégradation directe des HAP adsorbés sur le sol était possible (Watts et al., 2002).

IV.2.3. Efficacité de la méthode Fenton-like

Les études menées sur le traitement des sols pollués par les HAP ont donné des résultats très différents, allant de 0 à plus de 93%. Cet écart constaté résulte de la diversité des démarches adoptées pour ces études. En effet, selon le type de traitement choisi (Fenton-like, conventionnel ou modifié), la méthode suivie (échelle laboratoire ou pilote), et les conditions opératoires (concentrations en réactifs, pH du milieu, ...etc.), les résultats peuvent varier de manière notable.

Pour le Fenton-like, des rendements de plus de 90% ont été reportés concernant la dégradation des HAP à faible masse moléculaire tels que le naphtalène, dans des conditions opératoires optimisées (Lu et al., 2010).

IV.2.4. Facteurs influençant l'efficacité du Fenton-like

Comme toute réaction chimique, la réaction Fenton-like est favorisée dans certaines conditions opératoires. Certaines des études précédemment citées ont réussi à montrer l'influence de quelques uns des paramètres opératoires suivants sur l'efficacité de cette méthode :

- **pH** : à la base, les méthodes de traitement par Fenton ont été développées pour être conduites à des pH acides. Concernant le Fenton-like, il a été montré que de meilleurs rendements étaient obtenus dans des milieux proches de la neutralité où la formation de radicaux hydroxyles était favorisée (Zaviska et al., 2009).
- **Température** : le traitement par Fenton-like met en jeu un phénomène de désorption en encourageant les HAP adsorbés sur le sol à quitter la phase solide pour se dissoudre dans la phase liquide. Ce phénomène de désorption est favorisé à haute température. Toutefois, une température trop élevée pourrait causer une décomposition excessive du peroxyde d'hydrogène et une instabilité des radicaux hydroxyles qui pourraient réduire de l'efficacité de la réaction. Il y a donc un température optimale pour cette réaction qui est comprise entre 25 et 70°C (Yap et al., 2011).
- **Rapport H_2O_2/Fe** : Les quantités respectives de peroxyde d'hydrogène et de fer ont une grande importance dans ce procédé de traitement. Watts et al. (1999) ont, par exemple, observé que, pour la dégradation du phénanthrène, le rendement et la vitesse de réaction augmentaient lorsque la concentration de la source de fer augmente. Cependant, si cette dernière est trop élevée, elle peut provoquer une décomposition du H_2O_2 (Lin et al., 1998 ; Kanel et al., 2003).

- **Caractéristiques du sol** : si ces caractéristiques influencent de manière importante les phénomènes de rétention des HAP, elles sont tout aussi déterminantes pour le traitement. En effet, des propriétés telles que la porosité, l'hétérogénéité, et la teneur en matière organique du sol peuvent influencer sur le rendement de la réaction Fenton. Il a été montré qu'une trop grande teneur en matière organique pouvait réduire de l'efficacité du traitement par Fenton, non seulement en encourageant la sorption des HAP, mais aussi en fixant une partie des radicaux hydroxyles (Flotron et al., 2005 ; Jonsson et al., 2007 ; Kulik et al., 2006).

Le traitement Fenton-like pour les sols pollués par les HAP s'avère efficace. Toutefois, Il est indispensable de maîtriser tous les paramètres (pH, température, H₂O₂/fer, matière organique) pouvant influencer sur ce procédé d'oxydation avancée.

Avant d'étudier la pollution proprement dite, il est nécessaire de savoir précisément de quel type de sol nous disposons. Nous avons prélevé une quantité de sol au niveau de l'Ecole Nationale Polytechnique (ENP). Ce sol a été préparé, échantillonné, séché, puis caractérisé. Le but de ces opérations étant de récupérer uniquement la fraction de sol inférieure à $2000\mu\text{m}$ sur laquelle des tests pourront être faits.

V.1. Préparation et échantillonnage du sol

Étant donné les différents modes de déposition géologique, la nature et la composition du sol peuvent varier rapidement sur de courtes distances, aussi bien dans le plan horizontal que vertical. L'échantillonnage des sols constitue alors une partie importante d'une étude de caractérisation d'un terrain et fait aussi partie intégrante des travaux de restauration.

Un sol, d'une quantité de 200 kg, a été prélevé au niveau de l'Ecole Nationale Polytechnique. Ce sol a été séché à l'air pendant 15 jours. Un premier tamisage manuel, selon la norme AFNOR 31-100, a été réalisé afin de récupérer la fraction de sol inférieure $5000\mu\text{m}$. Puis, nous avons procédé à un échantillonnage (Figure V.1), qui consiste à diviser la quantité totale de la fraction récupérée en quatre parties. Les deux parties symétriques (1) et (3) sont récupérées et divisées en quatre parties. Les deux parties symétriques (6) et (8) sont à nouveau récupérées, et ainsi de suite jusqu'à obtenir un échantillon représentatif pour le second tamisage.

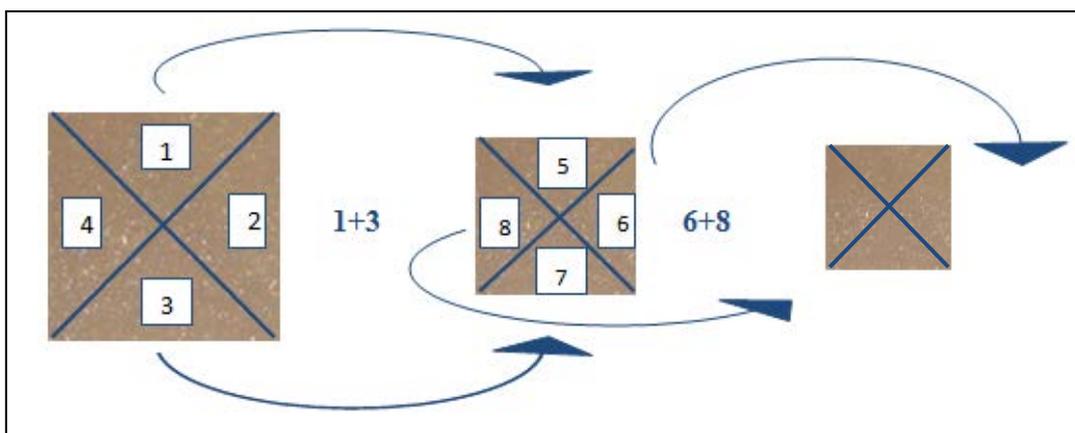


Figure V.1 : Principe d'échantillonnage du sol.

Le sol a été à nouveau tamisé manuellement, selon la norme AFNOR 31-100, afin de récupérer la fraction de sol inférieure à $2000\mu\text{m}$. Cette fraction a été homogénéisée par trois opérations successives de quartage (Figure V.2).

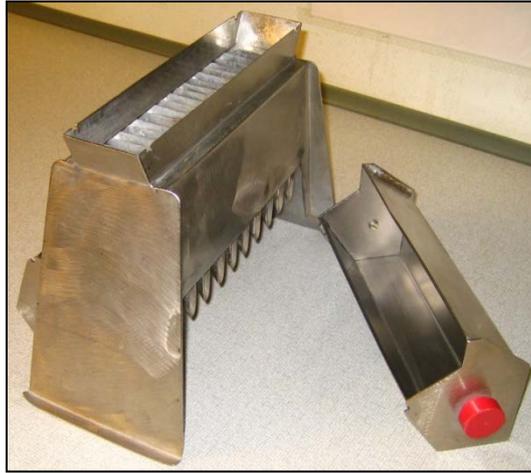


Figure V.2 : Appareil de quartage.

Le sol de diamètre inférieur à $2000\mu\text{m}$ (Figure V.3) ainsi obtenu a été séché à l'air pendant 15 jours.

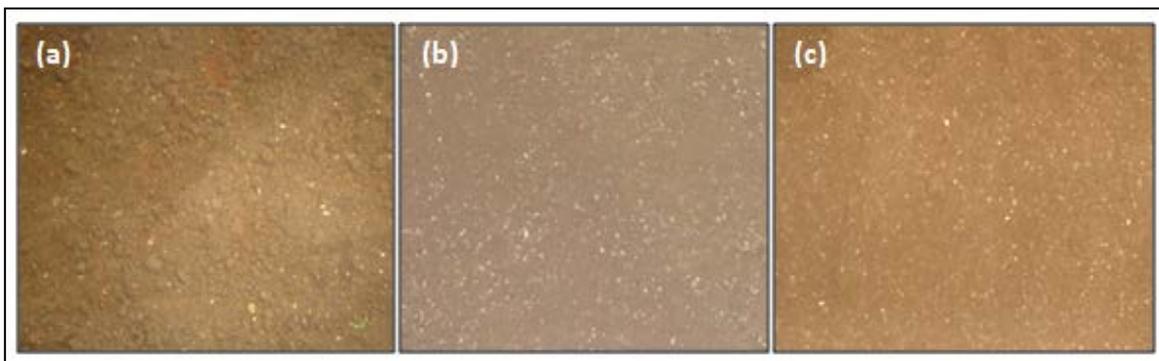


Figure V.3. : Echantillons de sol avant et après tamisage.
(a) Sol brut ; (b) Sol tamisé à $5000\mu\text{m}$; (c) Sol tamisé à $2000\mu\text{m}$.

V.2. Caractérisation du sol

Une fois le sol tamisé à $2000\mu\text{m}$, homogène et sec, nous avons déterminé ses principales caractéristiques physico-chimiques. Pour chacune d'entre elles, trois essais ont été réalisés, et la valeur moyenne a été prise comme résultat.

V.2.1. Analyse granulométrique

La granulométrie est l'étude de la répartition des éléments selon leurs tailles. L'essai consiste à isoler des fractions de sol suivant leur diamètre de particules, en utilisant des tamis de mailles différentes. Chaque fraction est ensuite pesée, et sa masse est rapportée à un pourcentage pondéral de la masse initiale de sol.

L'analyse granulométrique a été effectuée au niveau du Laboratoire Central des Travaux Publics (LCTP) d'Hussein Dey. Cet essai s'est fait en deux étapes :

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

L'essai a été réalisé sur un échantillon d'une masse totale de 600,44 g. 51,33% de cette masse (particules ayant des diamètres inférieurs à 80 μ m) ont été récupérés après l'analyse par tamisage et ont été utilisés pour l'analyse granulométrique par sédimentation. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure V.4.

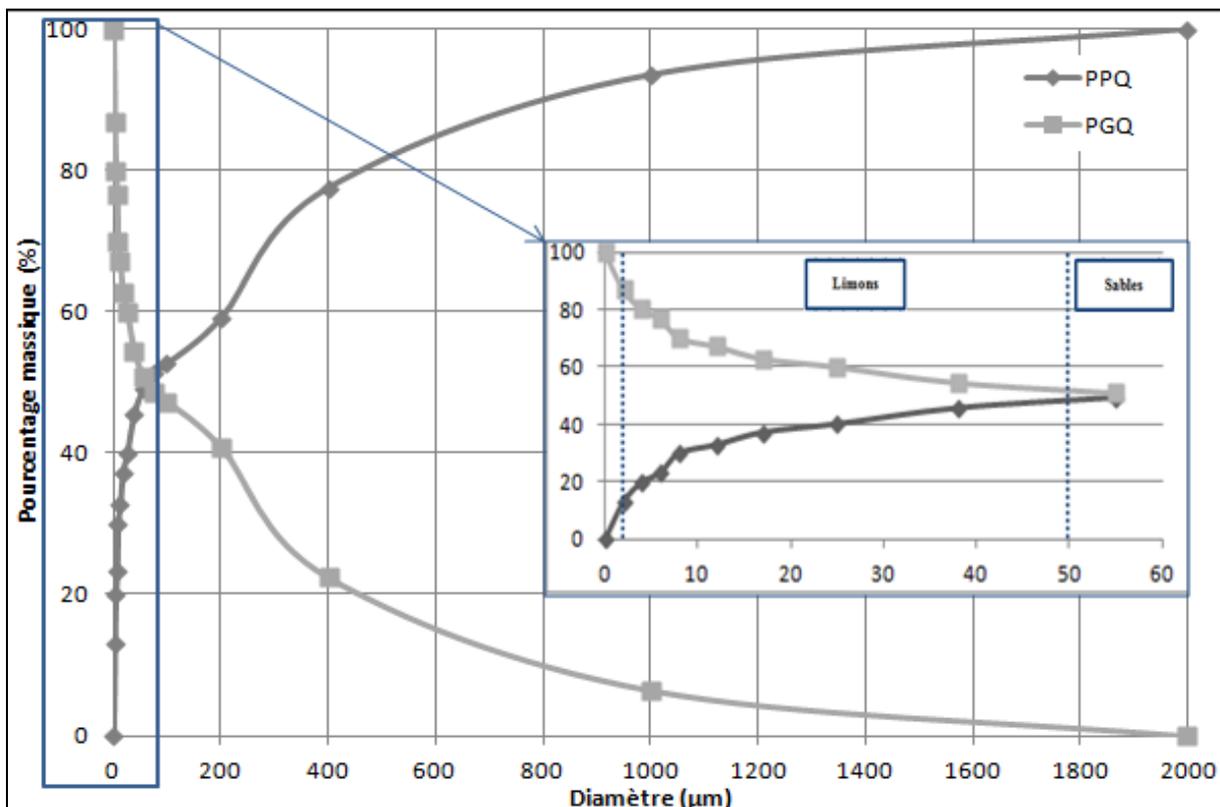


Figure V.4 : Courbe granulométrique cumulative pour le sol de l'ENP (<2000 μ m) (LCTP).

D'après la courbe obtenue par l'analyse granulométrique, le sol de l'ENP contient une grande proportion de sables (50%). Il est peu argileux, vu qu'il contient seulement 13% d'argiles et 37% de limons.

V.2.2. Hétérogénéité

C'est une propriété importante qui peut être quantifiée par le calcul du coefficient d'uniformité CU défini par l'expression suivante :

$$CU = \frac{d_{60}}{d_{10}} = 133 \quad (\text{V.1})$$

Avec :

d_{10} : diamètre correspondant à 10% des particules du sol (μm).

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

Ces diamètres ont été déterminés par lecture graphique sur la courbe granulométrique obtenue. La valeur du CU étant supérieure à 2, la granulométrie du sol étudié est non homogène.

V.2.3. Texture

La texture du sol se déduit directement de l'analyse granulométrique en portant les pourcentages d'argiles, de limons, et de sables lus sur la courbe cumulative, sur le triangle des textures (Figure V.5).

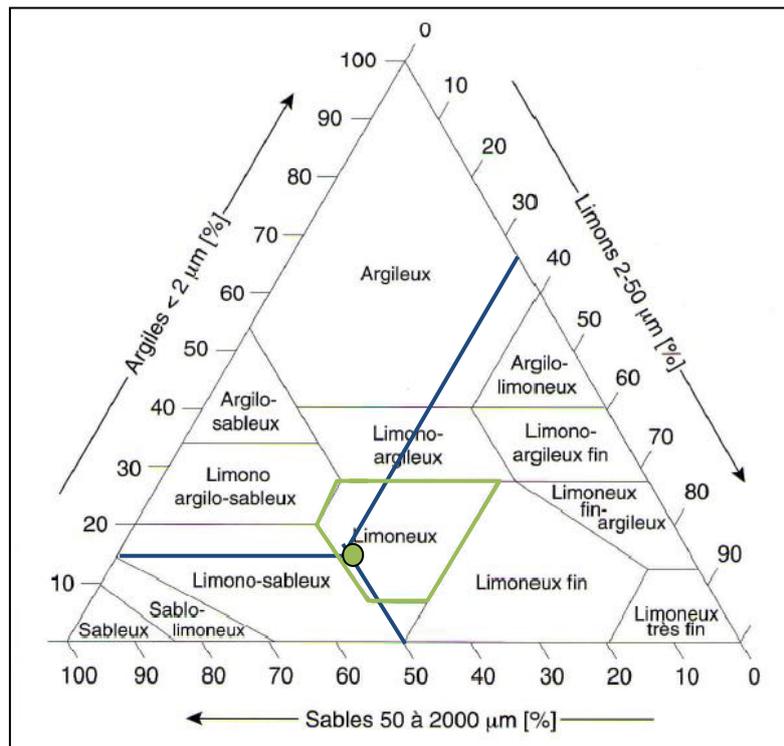


Figure V.5 : Texture du sol de l'ENP.

Le sol de l'ENP est donc de type limoneux. Dans ce type de sols, lorsque la proportion de limons est trop importante par rapport à celle des argiles, la structure a tendance à être massive (Duchaufour, 2001).

V.2.4. Masses volumiques

Les masses volumiques apparente et réelle du sol ont été mesurées.

V.2.4.1. Masse volumique apparente

La mesure a été effectuée en introduisant dans une éprouvette graduée, une masse de sol ($m_s = 3 \text{ g}$). La lecture du volume apparent qu'occupe cette masse ($V_a = 2,5 \text{ mL}$) permet de déterminer la masse volumique apparente ρ_a selon l'expression suivante :

$$\rho_a = \frac{m_s}{V_a} = \mathbf{1,200 \text{ g/cm}^3} \quad (\text{V.2})$$

V.2.4.2. Masse volumique réelle

Elle est déterminée selon la norme NFT 51-063, en introduisant une masse connue de sol ($m_s = 3 \text{ g}$) dans une éprouvette graduée à laquelle un volume connu d'eau ($V_e = 5 \text{ mL}$) est ajouté graduellement. Une partie de ce volume surnage au-dessus du sol, ce qui signifie que la totalité des interstices du sol est comblée par l'eau.

Connaissant la masse totale : $m_T = m_s + m_e = 8 \text{ g}$,

Connaissant le volume d'eau en excès : $V_{ex} = 3,8 \text{ ml} \rightarrow m_{ex} = 3,8 \text{ g}$,

Les pores étant remplis d'eau, leur volume est alors : $V_p = V_e - V_{ex} = 1,2 \text{ mL} = 1,2 \text{ cm}^3$.

D'où, la masse volumique réelle du sol qui est calculée selon l'équation V.3 :

$$\rho_r = \frac{m_s}{V_a - V_p} = \mathbf{2,308 \text{ g/cm}^3} \quad (\text{V.3})$$

Avec :

V_a : volume apparent du sol (cm^3).

V.2.5. Porosité

La mesure de la porosité (ε) se fait de la même manière que pour la masse volumique réelle. Connaissant le volume des pores ($V_p = 1,2 \text{ cm}^3$), nous pouvons déterminer la porosité par la formule suivante :

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V_a} = \mathbf{48\%} \quad (\text{V.4})$$

V.2.6. Perméabilité

La perméabilité (K) à été mesurée au Laboratoire Central des Travaux Publics (LCTP) conformément à la norme XPP 94-090-1.

Une masse de sol connue (65,48 g) est introduite dans un moule cylindrique placé dans un oedomètre. Ce dernier est composé d'un tube gradué relié, d'un côté au moule cylindrique pour alimenter l'échantillon en eau, et de l'autre, à un tube qui collecte l'eau non absorbée par l'échantillon. Une pression de 0,05 bar est exercée sur la masse. A l'aide d'un chronomètre, le temps d'écoulement de la charge d'eau dans l'échantillon est mesuré. La baisse du niveau d'eau étant suffisamment lente, nous pouvons supposer que le régime est permanent, et donc appliquer la loi de Darcy :

$$K = 2,3 \frac{s_t H}{S t} \log \frac{h_1}{h_2} = 5,558.10^{-5} \text{ cm/s} \quad (\text{V.5})$$

Avec :

s_t : section du tube contenant l'eau ($2,44.10^{-2} \text{ cm}^2$),

S : section du moule ($38,5 \text{ cm}^2$),

h_1 : hauteur initiale d'eau (60 cm),

h_2 : hauteur finale d'eau (40 cm),

H : hauteur du moule (1,2 cm),

t : temps d'écoulement de l'eau (s).

V.2.7. Taux d'humidité

La mesure du taux d'humidité se fait suivant la norme **NF X 31-102** qui consiste à mettre une quantité connue de sol ($m_0 = 200 \text{ g}$) à l'étuve à 105°C pendant 24h (SGS Multilab, 2009). Une fois la masse sortie de l'étuve et refroidie dans un dessiccateur, elle est pesée puis réintroduite dans l'étuve pendant 1h. A sa sortie, elle est à nouveau pesée puis réintroduite, et ce, autant de fois que nécessaire jusqu'à ce que la masse ($m_1 = 186,31 \text{ g}$) devienne constante et, par conséquent, que le sol ne contienne plus d'eau. Le taux d'humidité (H) peut alors être calculé comme suit :

$$H = \frac{m_0 - m_1}{m_0} = 7,35\% \quad (\text{V.6})$$

Avec :

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

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

V.2.8. Matière organique

La matière organique (MO) est déterminée selon la norme NF X 31-071 qui consiste à mettre une quantité de sol connue ($m_0 = 5,0043$ g) à l'étuve à 105°C pendant 1h (Jeannot, 2001). Après refroidissement de la masse dans le dessiccateur, l'échantillon est pesé ($m_1 = 4,8375$ g) et mis dans un four à 550°C pendant 20 min. Après refroidissement dans le dessiccateur, la masse finale est pesée ($m_2 = 4,6186$ g). A partir de la relation suivante la matière organique est calculée à partir de l'équation (V.7) :

$$MO = \frac{m_1 - m_2}{m_0} = 4,37\% \quad (\text{V.7})$$

Avec :

m_0 : masse initiale de la prise d'essai (g),

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

m_2 : masse de la prise d'essai après calcination dans le four (g),

V.2.9. Carbone organique

La teneur en carbone organique est déterminée par un essai normalisé (NF ISO 14-235) qui consiste à mettre en contact le sol avec une solution de bichromate de potassium, en présence d'acide sulfurique, puis à chauffer ce mélange. La solution en contact avec le sol est ensuite diluée, puis une partie de cette solution (de volume V') est prélevée pour être titrée à l'aide d'une solution de sel de Mohr (Aoudj, 2012). La teneur en carbone organique est calculée à l'aide de la relation suivante :

$$CO = \frac{0,615(Y - X') \left(\frac{100}{V'}\right) \left(\frac{100}{m}\right)}{1000} = 2,39\% \quad (\text{V.8})$$

Avec :

X' : Volume de la solution de sel de Mohr utilisé pour le dosage de l'échantillon (mL),

Y : volume de la solution de sel de Mohr utilisé pour le dosage d'une solution témoin qui n'a pas été mise en contact avec le sol (mL),

m : masse de la prise d'essai (g).

Par ailleurs, cette teneur en carbone organique dans le sol dépend de la matière organique et peut être déduite directement de la relation suivante (Mathieu, 2003) :

$$CO = 0.58 MO = \mathbf{2,53\%} \quad (V.9)$$

Nous pouvons constater que les valeurs obtenues par les deux méthodes sont assez proches. Cependant, nous retiendrons la teneur en carbone organique mesurée par dosage qui est une méthode plus précise.

V.2.10. pH

Le pH du sol est déterminé, suivant la norme NF X 31-103, par la mise en solution de 5 g de sol dans 50 mL d'eau distillée. Après 30 min d'agitation à une vitesse de 500 tours/min, le mélange doit décanter pendant 3h. A l'aide d'un pH-mètre, le pH de la solution en contact avec le sol est mesuré. Le pH du sol de l'ENP est de **8,59**.

V.2.11. Conductivité

La conductivité est mesurée selon la norme ISO 11265 :1994. Un échantillon de 5 g est introduit dans 100 mL d'eau distillée et mis en agitation pendant 5 min à une vitesse de 500 tours/min. Le mélange décante pendant 24h, et à l'aide d'un conductimètre, la conductivité de la solution est mesurée. La conductivité du sol étudié est de **506 μ S/cm**.

V.3. Détection d'éventuelles traces de naphthalène dans le sol

La plupart des études antérieures concernant la pollution des sols par les HAP ont été faites avec les HAP les plus légers, à savoir : le naphthalène, le phénanthrène, l'anthracène, ou encore le pyrène. Nous avons, nous aussi, choisi le naphthalène comme polluant puisque sa présence dans l'environnement, sa toxicité, sa capacité à s'adsorber et son temps de demi-vie dans le sol, nous permettent de le considérer comme un contaminant potentiel du sol. De plus, l'Agence Américaine de la Protection de l'Environnement l'a désigné parmi les seize HAP les plus polluants.

Dans les paragraphes précédents, nous avons mis en évidence la nature du sol étudié en donnant quelques unes de ses principales caractéristiques. Cependant, avant de commencer les essais d'adsorption, il est nécessaire de vérifier que le sol ENP ne contient pas de naphthalène. Pour cela, nous avons choisi d'analyser le sol ENP par HPLC.

Pour pouvoir détecter les traces de naphthalène par cette méthode, nous devons d'abord déterminer la longueur d'onde et le temps de rétention de ce composé. Pour ce faire, nous

avons injecté une solution à 60 mg de naphthalène par litre de méthanol (le méthanol ayant été injecté seul au préalable pour déterminer son spectre d'absorption UV).

Remarque : le méthanol a été utilisé à la fois comme éluant, et comme solvant pour le naphthalène, et ce pour limiter le nombre de pics sur le chromatogramme).

Le chromatogramme et le spectre de la solution de naphthalène (à 60 mg/L dans méthanol) est présenté sur la Figure V.6.

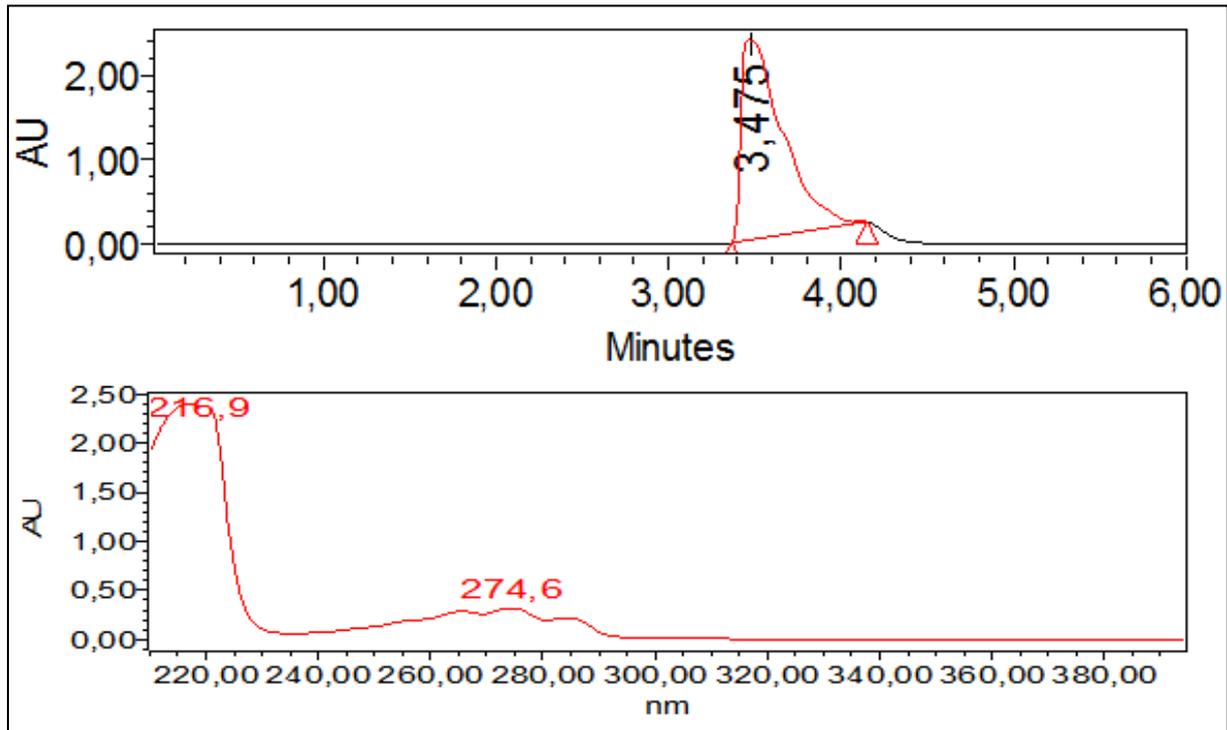


Figure V.6 : Chromatogramme et spectre d'une solution de naphthalène à 60 mg/L.

La Figure V.6 indique que le maximum d'absorbance pour le naphthalène se situe à une longueur d'onde de **217 nm** et que son temps de rétention est d'environ **3,47 min**.

Afin de déterminer la concentration de naphthalène dans le sol, il est nécessaire d'établir une courbe d'étalonnage qui servira de référence. Pour cela, nous avons préparé des solutions étalons (naphthalène/méthanol) de concentrations connues (0,1 ; 0,5 ; 1 ; 5 ; 10 ; 30 ; 60 ; 90 et 120 mg/L). Pour chaque concentration, nous avons calculé les aires des pics sur les chromatogrammes. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure V.7.

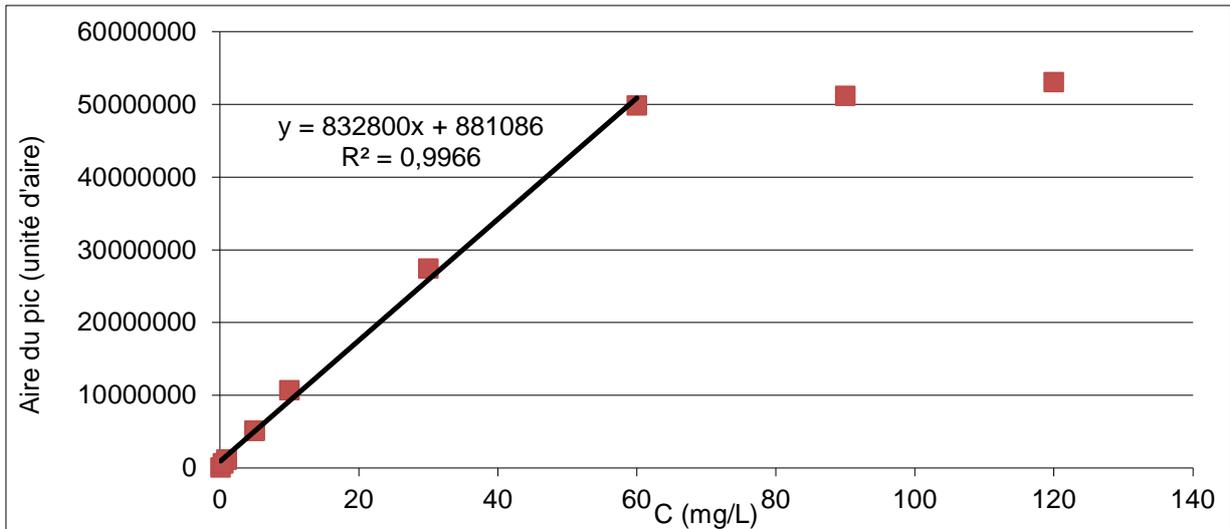


Figure V.7 : Courbe d'étalonnage du naphthalène par HPLC.

D'après la courbe obtenue (Figure V.7), pour des concentrations élevées (supérieures à 60 mg/L), l'aire du pic n'est plus proportionnelle à la concentration, ce qui indique que la limite de validité de la loi de Beer Lambert a été dépassée. C'est pourquoi seuls les points inférieurs à 60 mg/L ont été retenus.

L'échantillon de sol ENP prélevé a subi une extraction par solvant (dans du dichlorométhane) pour extraire d'éventuelles traces de naphthalène puis, la solution a été récupérée par filtration ultra-sons. L'analyse de cette solution par HPLC est donnée par la Figure V.8.

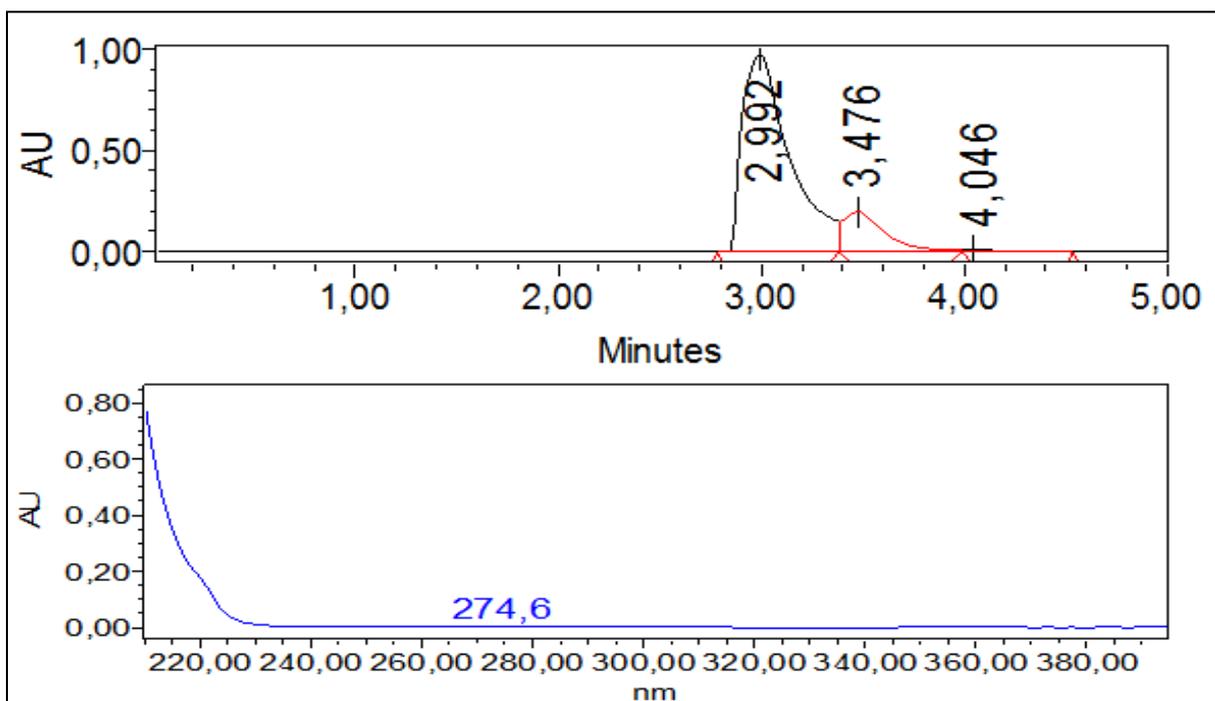


Figure V.8 : Chromatogramme et spectre de la solution du sol brut.

L'allure des courbes obtenues indique que le sol étudié ne contient pas de traces de naphthalène.

Le Tableau V.1 résume toutes les caractéristiques physico-chimiques mesurées pour le sol de l'ENP.

Tableau V.1 : Caractéristiques du sol de l'ENP.

Caractéristique	Mesure
Masse volumique apparente (g/cm ³)	1,200
Masse volumique réelle (g/cm ³)	2,308
Porosité (%)	48
Taux d'humidité (%)	7,35
Perméabilité (10 ⁻⁵ cm/s)	5,558
Matière organique (%)	4,37
Carbone organique (%)	2,39
pH	8,59
Conductivité (μS/cm)	506
Teneur en naphthalène	nd

De tous ces résultats, nous pouvons conclure que le sol dont nous disposons est un sol hétérogène, à caractères alcalin et minéral (MO<10%). La fraction organique du sol est supérieure à 1% ce qui laisse penser que l'adsorption de composés organiques hydrophobes sur sa matrice organique pourrait être importante. Par ailleurs, ce sol devrait permettre une bonne infiltration car les valeurs de la perméabilité sont situées dans l'intervalle de la perméabilité des sables (10⁻⁶ – 2.10⁻⁴ cm/s). Ainsi, le sol considéré est vulnérable à la pollution et le risque de contamination des eaux souterraines est réel. C'est pourquoi, il est d'autant plus intéressant d'étudier la pollution de ce sol par les HAP. Enfin, le fait qu'il ne contienne pas de naphthalène nous permet d'aborder plus aisément la partie pollution.

Parmi les nombreuses études effectuées en matière de pollution des sols, certaines se sont intéressées à la migration des polluants au sein du sol, et d'autres, à leur rétention, ou encore à leur élimination.

Dans le cadre de notre projet de fin d'études, nous avons choisi d'étudier l'un des phénomènes de rétention des HAP dans le sol : l'adsorption. Les principaux objectifs d'une telle étude sont : de mettre en évidence l'existence de ce phénomène, de le quantifier, de le caractériser en trouvant les lois auxquelles il obéit, et de déterminer les différents paramètres ayant une influence sur son déroulement.

VI.1. Méthode et conditions opératoires

VI.1.1. Méthode OCDE (1993)

Pour l'étude de la pollution des sols, plusieurs méthodes ont été développées aussi bien sur le terrain qu'en laboratoire.

Nous avons choisi de travailler à l'échelle laboratoire et en mode batch. La technique adoptée, dans ce projet, pour l'évaluation de l'adsorption des polluants organiques sur les fractions de sols s'inspire de celle proposée dans les lignes directrices de l'OCDE pour les essais sur les produits chimiques (OCDE n°106, 1993). Adaptée au problème de l'étude du comportement des polluants dans les sols, cette méthode en milieu dispersé est assimilable à la mesure d'un coefficient de partage d'un polluant organique entre la fraction solide du sol et une phase liquide (généralement aqueuse), Bayard (1997).

Cette méthode, par opposition à la méthode continue sur colonne, présente l'avantage de fournir des données largement exploitables dans des temps d'expérimentation relativement courts (Michel, 2009).

VI.1.2. Polluant modèle

Comme polluant modèle représentatif de la famille des HAP, nous avons choisi un composé constitué de deux cycles de benzène : le naphthalène.

L'adsorption étudiée étant liquide-solide, des solutions aqueuses de naphthalène ont été préparées. La limite de solubilité du naphthalène dans l'eau étant relativement faible (31 mg/L), il est nécessaire de préparer ces solutions avec soin en s'assurant que le naphthalène est bien dissous et qu'il ne risque pas de recristalliser auquel cas, les résultats expérimentaux pourraient être faussés.

C'est pourquoi, nous avons choisi d'utiliser un cosolvant organique : le méthanol. Ce dernier a été choisi pour les raisons suivantes :

- Il est complètement miscible à l'eau.
- Le naphthalène y est soluble jusqu'à 1000 mg/L, ce qui permet d'aller au-delà de la limite de solubilité du naphthalène dans l'eau.
- Il ne présente pas de risques d'adsorption sur sol, et donc pas de risques de compétition avec le naphthalène.
- Il est possible de le rencontrer en réalité mélangé à d'autres polluants.

Ainsi, nous avons préparé des solutions de naphthalène à 2% de méthanol en faisant dissoudre les masses pesées dans 20 mL de méthanol pur. Puis, nous avons ajusté le volume à un litre avec de l'eau distillée.

VI.1.3. Conditions opératoires

Pour réaliser les essais d'adsorption, nous nous sommes placées dans les conditions opératoires relatives à la méthode en système dispersé. Les conditions communes à tous les essais d'adsorption sont les suivantes :

- Masse d'adsorbant (sol) = 50 g ,
- Volume d'adsorbat (naphthalène) = 500 mL ,
- Vitesse d'agitation (mécanique) = 250 trs/min ,
- pH = 7,59 ,
- Température = 22 °C.

La solution de naphthalène et le sol sont mis en contact dans des béchers dans un rapport L/S = 10 mL/g. Ces béchers sont recouverts d'aluminium pour être à l'abri de la lumière et sont mis en agitation mécanique dans un jar-test jusqu'à atteindre l'équilibre. Ce mode d'agitation a été choisi en se référant à une étude précédente (Allal et Cherabi, 2012) qui montre que l'agitation mécanique permet un meilleur transfert du polluant vers le sol par rapport à l'agitation magnétique. Ceci peut être expliqué par le fait que les pales d'agitation décomposent les agrégats de sol et augmentent ainsi la surface de contact adsorbant-adsorbat.

Pour suivre l'évolution de la concentration en naphthalène au cours de l'adsorption, des prélèvements de 10 mL de solution ont été effectués à l'aide d'une seringue toutes les 5 min pendant la première demi-heure puis, toutes les 10 min jusqu'à l'équilibre. Le nombre de prélèvements a été limité à cinq par bécher, soit 10% du volume de la solution, et ce, pour ne

pas perturber l'équilibre du système. Une fois l'échantillon prélevé, il est centrifugé pendant 10 min à 4500 tr/min pour séparer les phases liquide et solide. Le surnageant est ensuite dilué suivant un facteur tel que la concentration puisse être mesurée par spectrophotométrie UV/Visible.

Les données expérimentales ainsi obtenues sont alors exploitées pour prédire la rétention du naphthalène dans le sol.

VI.2. Courbe d'étalonnage

Afin de détecter et de quantifier le naphthalène resté dans la phase liquide lors de chacune de nos expériences, nous avons mesuré sa densité optique par spectrophotométrie UV/visible. La densité optique doit être mesurée à une longueur d'onde (λ) correspondant au maximum d'absorption par la solution. Pour déterminer cette longueur d'onde, un balayage sur la solution de naphthalène a été effectué. Le spectre de balayage obtenu est illustré sur la Figure VI.2.

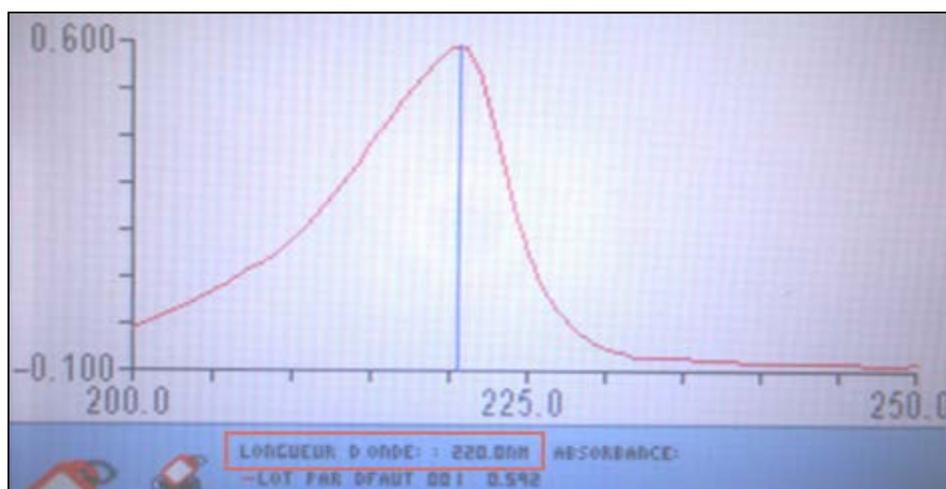


Figure VI.1 : Spectre d'absorption de la solution de naphthalène.

La Figure VI.1 montre que le maximum d'absorbance, correspondant au pic le plus haut, est à une longueur d'onde de 220 nm (domaine UV) pour le naphthalène.

A cette longueur d'onde ($\lambda = 220$ nm), nous avons mesuré la densité optique (DO) de solutions aqueuses à différentes concentrations de naphthalène pour établir la courbe d'étalonnage. Ces solutions ont été préparées par des dilutions successives d'une solution mère à 1 mg/L. Les concentrations sont choisies relativement faibles pour assurer une valeur de la densité optique comprise entre 0 et 1. La Figure VI.2 présente la courbe d'étalonnage ainsi obtenue.

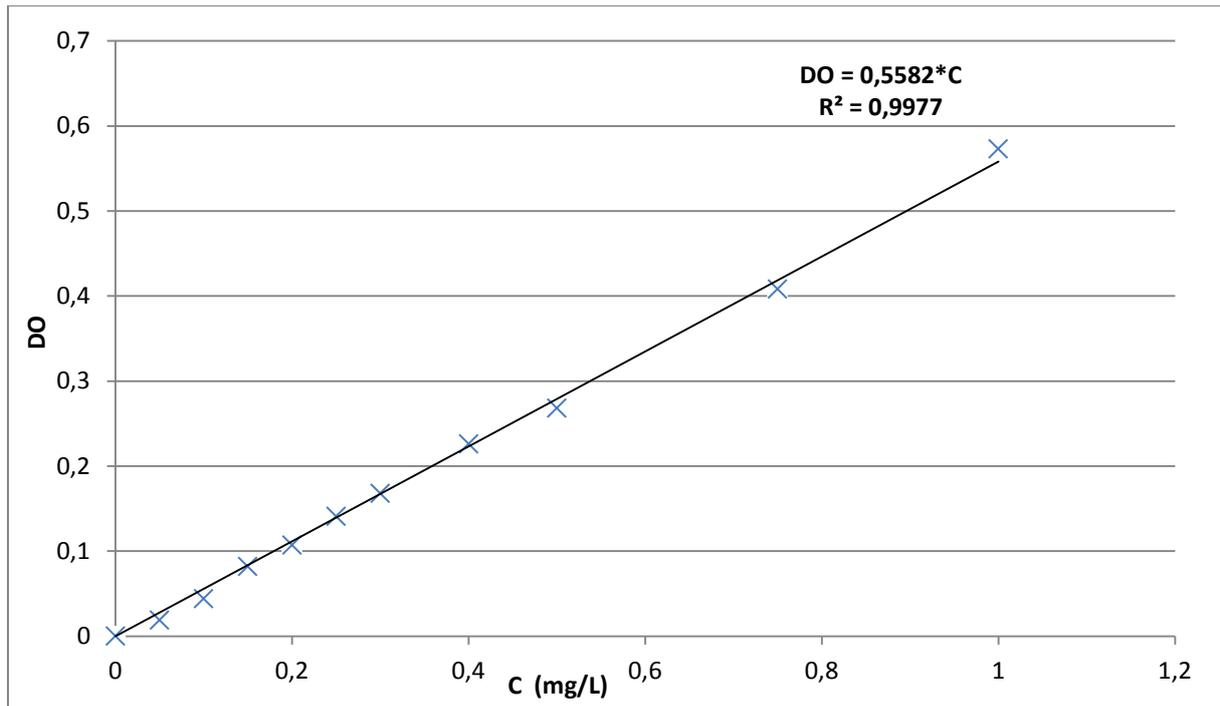


Figure VI.2 : Courbe d'étalonnage du naphthalène ($\lambda= 220$ nm).

La loi de Beer-Lambert est vérifiée, puisque la courbe obtenue est une droite représentative d'une fonction linéaire, avec un coefficient de proportionnalité $k = 0,5582$ L/mg. Ce coefficient sera utilisé tout au long de nos essais d'adsorption pour relier la densité optique mesurée par spectrophotométrie à la concentration de l'adsorbat (naphthalène) au cours du temps.

VI.3. Adsorption du naphthalène sur le sol

Plusieurs essais ont été effectués afin de déterminer les modèles de cinétiques et d'isothermes qui décrivent l'adsorption du naphthalène sur le sol, ainsi que les paramètres qui influent sur ce phénomène.

VI.3.1. Influence du temps de contact

Une solution de naphthalène à 40 mg/L a été mise en contact avec une masse de sol (50 g) suivant les conditions opératoires précédemment citées (paragraphe VI.1.3.). Même si l'adsorption est un phénomène relativement rapide, la suspension sol-solution a été mise en agitation mécanique pendant 4h pour permettre à l'équilibre de s'établir.

Après mesure de la concentration en naphthalène des échantillons prélevés au cours du temps, la quantité de naphthalène adsorbée par le sol a pu être calculée comme suit :

PARTIE B

Chapitre VI: Adsorption du naphthalène sur le sol

$$Q = \frac{C_0V_0 - CV}{m} \quad (\text{VI. 1})$$

Avec :

Q : quantité de naphthalène adsorbée à l'instant t (mg/g),

C₀ : concentration initiale de la solution de naphthalène (mg/L),

V₀ : volume initial de la solution (L),

C : concentration de la solution de naphthalène à l'instant t (mg/L),

V : volume de la solution à l'instant t (L),

m : masse de sol (g).

La Figure VI.3 présente l'évolution de la quantité de naphthalène adsorbée en fonction du temps.

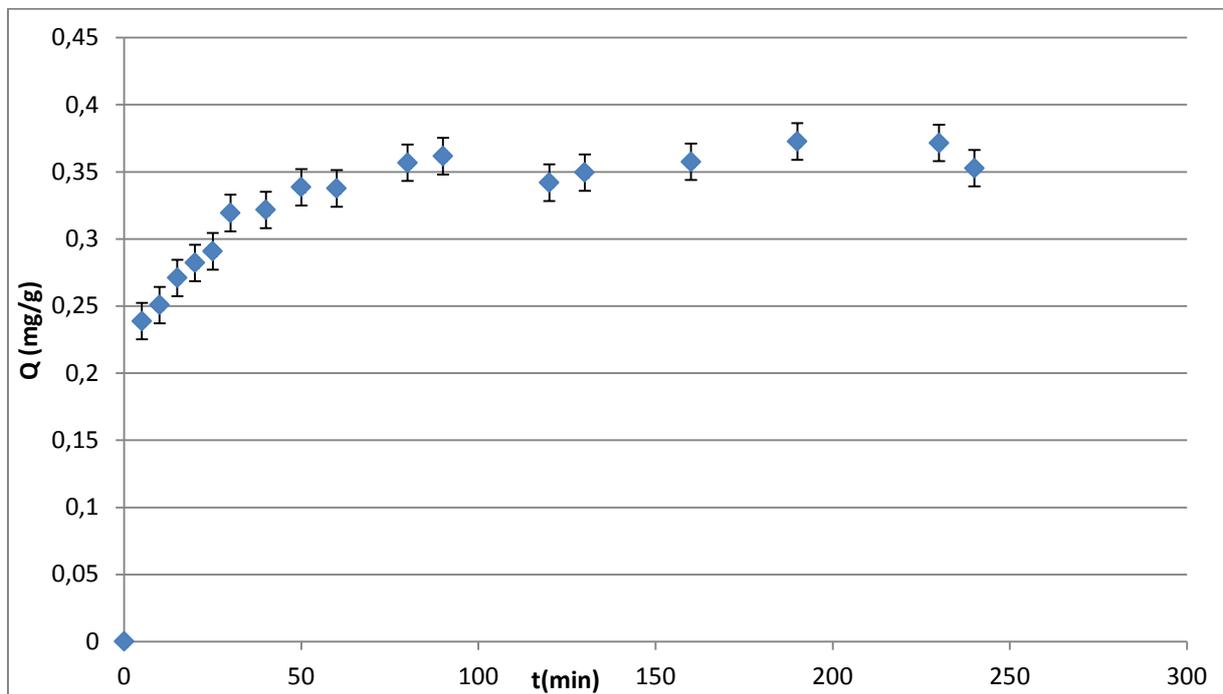


Figure VI.3 : Evolution de la quantité de naphthalène adsorbée en fonction du temps (C₀=40 mg/L, L/S = 10 mL/g, à 250 trs/min).

Remarque : Des barres d'incertitudes ont pu être calculées et tracées en prenant en compte les erreurs systématiques engendrées lors de la manipulation et dues à la précision du matériel utilisé (balance, fioles, éprouvette, seringue, spectrophotomètre). Ces barres permettent d'avoir une allure plus correcte de la quantité adsorbée en fonction du temps.

La Figure VI.3 montre bien l'existence d'un phénomène d'adsorption du naphthalène sur le sol. En effet, le naphthalène est hydrophobe et présente une affinité pour le sol, ce qui le pousse à s'y fixer. A partir de cette courbe, nous pouvons déterminer le temps d'équilibre,

c'est-à-dire le temps au bout duquel la quantité adsorbée est maximale, ainsi que la quantité de polluant adsorbée (Tableau VI.1).

Tableau VI.1 : Temps d'équilibre et quantité de naphthalène adsorbée correspondante ($C_0=40\text{mg/L}$).

Temps d'équilibre	Quantité adsorbée à l'équilibre
90 min	0,3598 mg/g

Du Tableau VI.1, il apparaît que le temps d'équilibre est de 90 minutes ce qui signifie que l'adsorption du naphthalène sur le sol est rapide. En effet, la quantité adsorbée augmente rapidement dans les premières minutes. A 40 min, le sol a déjà retenu près de 90% de la quantité totale adsorbée à l'équilibre. Ce résultat est en accord avec les travaux de recherche antérieurs sur l'adsorption des HAP (Hanna, 2004).

De ce premier essai, il apparaît que l'équilibre est atteint assez rapidement. De ce fait, la durée des essais qui suivent a été limitée à 120 min.

VI.3.2. Influence de la concentration initiale

Pour étudier l'influence de la concentration initiale sur la quantité de naphthalène adsorbée, trois solutions de concentrations initiales différentes (10 mg/L, 20 mg/L et 40 mg/L) ont été préparées.

VI.3.2.1. Evolution de la quantité adsorbée en fonction du temps

De la même manière que précédemment, l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps a été suivie pour les trois concentrations initiales. Les résultats sont présentés sur la Figure VI.4.

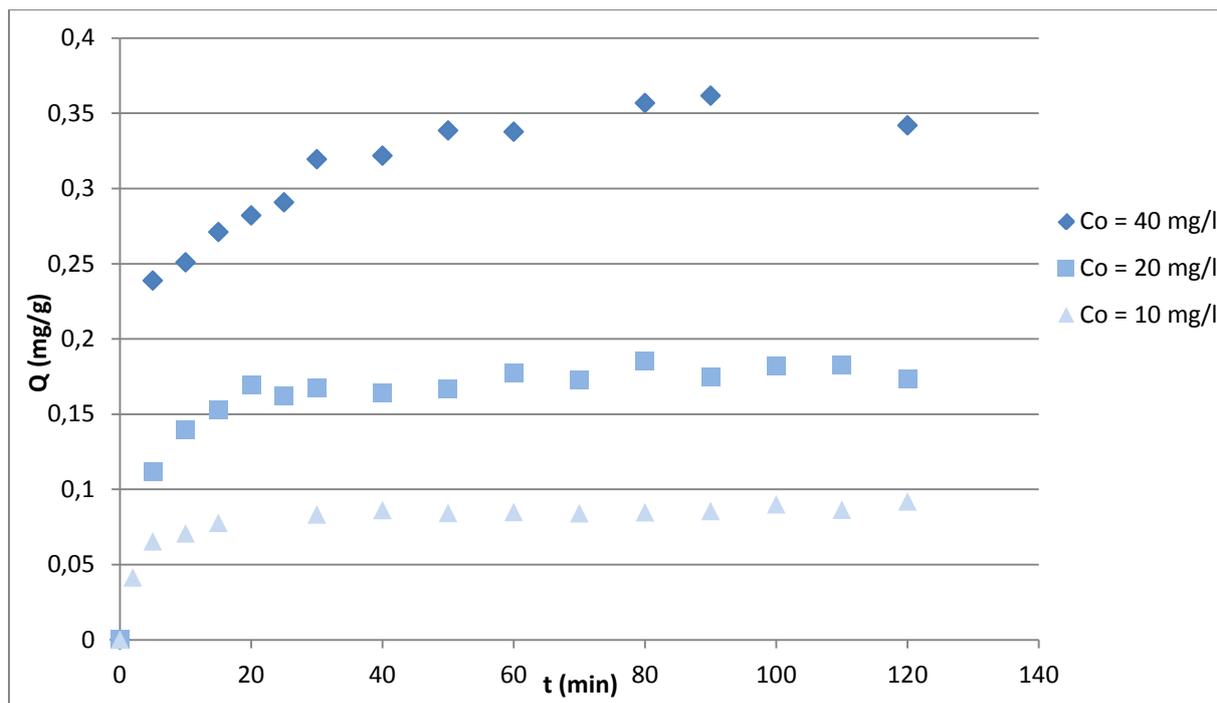


Figure VI.4 : Influence de la concentration initiale (10, 20, et 40 mg/L) sur l'adsorption du naphthalène sur le sol (L/S = 10 mL/g, à 250 trs/min).

Les courbes obtenues ont des allures semblables et indiquent que le naphthalène s'adsorbe suivant le même mécanisme quelle que soit la concentration initiale.

Par ailleurs, il est possible de constater que les quantités adsorbées sont d'autant plus importantes que la concentration initiale est élevée, et que l'équilibre met plus de temps à s'établir pour des solutions concentrées (Tableau VI.2).

Tableau VI.2 : Influence de la concentration initiale sur l'équilibre d'adsorption.

C_0 (mg/L)	10	20	40
t_e (min)	40	60	90
Q_e (mg/g)	0,0865	0,1783	0,3598

VI.3.2.2. Cinétiques d'adsorption

Pour décrire la cinétique d'adsorption, deux modèles cinétiques ont été appliqués pour les trois concentrations initiales. Ces modèles cinétiques sont : le modèle de Lagergren ou pseudo-premier ordre, et le modèle cinétique de pseudo-second ordre.

❖ **Modèle cinétique de pseudo-premier ordre**

Nous avons tracé $\ln(Q_e - Q)$ en fonction du temps pour les trois concentrations initiales. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure VI.5.

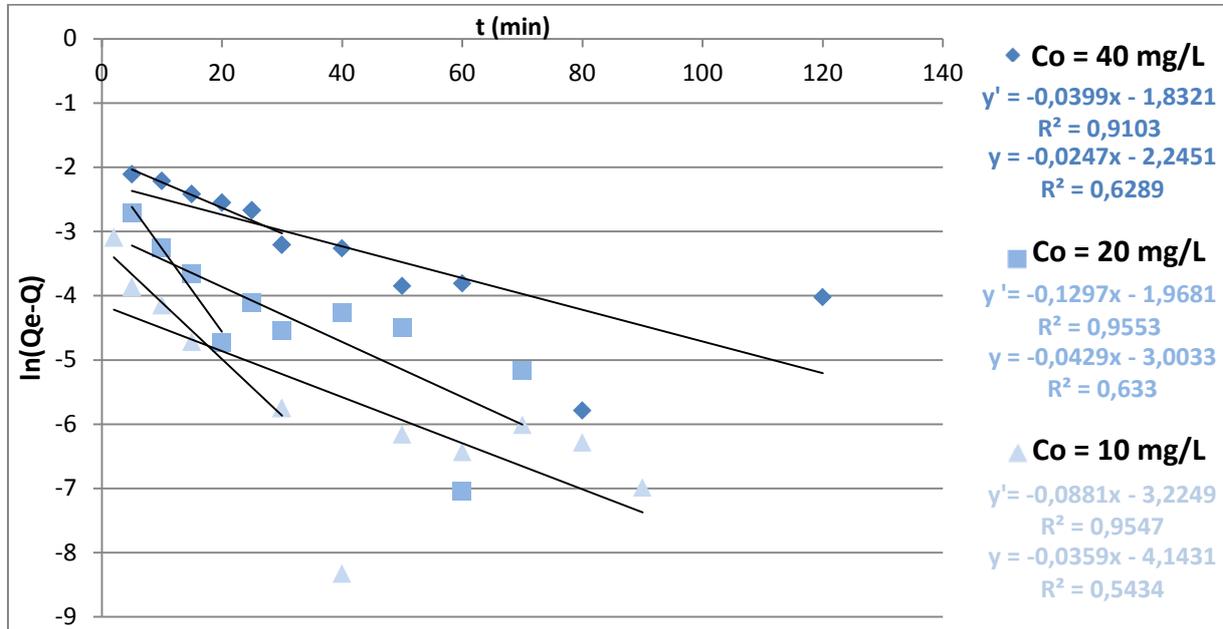


Figure VI.5 : Modèle de pseudo-premier ordre appliqué à l'adsorption du naphthalène sur le sol ($L/S = 10 \text{ mL/g}$, à 250 trs/min).

Pour les trois concentrations considérées, les courbes de tendance (équations y) montrent que le modèle de pseudo-premier ordre ne décrit pas correctement le phénomène d'adsorption en entier. Par contre, il décrit assez bien les points qui sont loin de l'équilibre et qui correspondent à des quantités adsorbées faibles (équations y').

A partir des droites obtenues et à l'aide de l'équation III.2. rappelée ci-dessous, nous avons pu déterminer les paramètres du modèle : k_1 et k_1' pour l'ensemble des points et pour les points loin de l'équilibre, respectivement. Les valeurs trouvées sont résumées dans le Tableau VI.3.

$$\ln(Q_e - Q) = \ln Q_e - k_1 t \quad (\text{III.2})$$

❖ **Modèle cinétique de pseudo-second ordre**

Nous avons tracé (t/Q) en fonction du temps pour les trois concentrations initiales. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure VI.6.

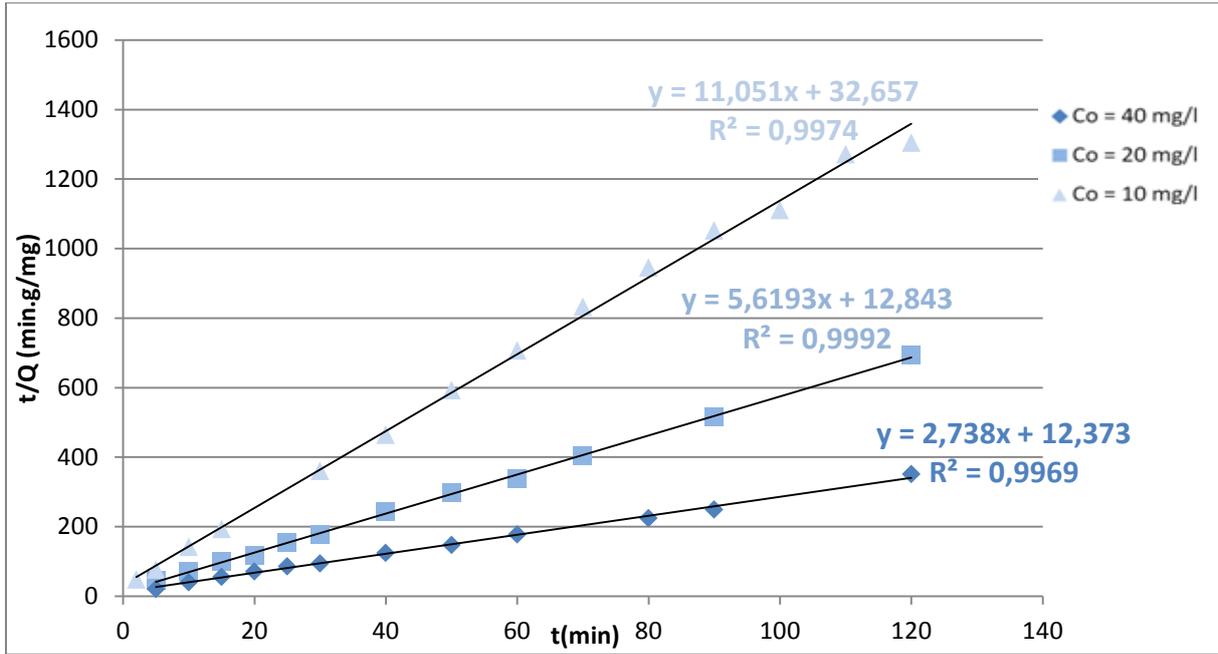


Figure VI.6 : Modèle de pseudo-second ordre appliqué à l'adsorption du naphthalène sur le sol (L/S = 10 mL/g, à 250 trs/min).

Comme le montre la Figure VI.6, le modèle de pseudo-second ordre décrit bien la totalité du phénomène et ce, pour toutes les concentrations initiales considérées. Les paramètres du modèle k_2 et Q_e peuvent être déterminés à partir des droites obtenues et à l'aide de l'équation III.5 ci-dessous.

$$\frac{t}{Q} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad \text{(III. 5)}$$

Les résultats obtenus pour les cinétiques de pseudo-premier et de pseudo-second ordres sont regroupés dans le Tableau VI.3.

Tableau VI.3 : Paramètres cinétiques pour l'adsorption du naphthalène sur le sol.

C ₀ (mg/L)	Q _e expéri- mental (mg/g)	Pseudo-premier ordre loin de l'équilibre			Pseudo-premier ordre phénomène entier			Pseudo-second ordre		
		k ₁ ' (min ⁻¹)	Q _e ' (mg/g)	R ² '	k ₁ (min ⁻¹)	Q _e (mg/g)	R ²	k ₂ (g/mg. min)	Q _e (mg/g)	R ²
10	0,0865	0,0881	0,0397	0,954	0,0359	0,0159	0,543	3,7393	0,0905	0,996
20	0,1783	0,1297	0,1397	0,955	0,0429	0,0496	0,633	2,4603	0,1779	0,999
40	0,3598	0,0399	0,1601	0,910	0,0247	0,1059	0,628	0,6060	0,3652	0,996

A partir du tableau VI.3, nous pouvons remarquer que le modèle de premier ordre ne permet pas de simuler de manière satisfaisante la cinétique d'adsorption du naphthalène sur le sol car les valeurs calculées, de la quantité adsorbée en naphthalène à l'équilibre, sont différentes des valeurs expérimentales.

En ce qui concerne, le modèle de pseudo-second ordre, les valeurs des quantités adsorbées calculées à partir du modèle sont proches des valeurs expérimentales. Le modèle de pseudo-second ordre pourrait décrire correctement la cinétique d'adsorption du naphthalène. Pour confirmer ces hypothèses et déterminer quel modèle régit le mécanisme d'adsorption, nous avons comparé nos résultats expérimentaux avec les valeurs théoriques obtenues par les deux modèles cinétiques suivants :

- Pseudo-premier ordre :

$$Q = Q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{VI. 2})$$

- Pseudo-second second :

$$Q = \frac{k_2 t Q_e^2}{1 + k_2 t Q_e} \quad (\text{VI. 3})$$

Les résultats obtenus sont représentés sur les Figures VI.7, VI.8 et VI.9.

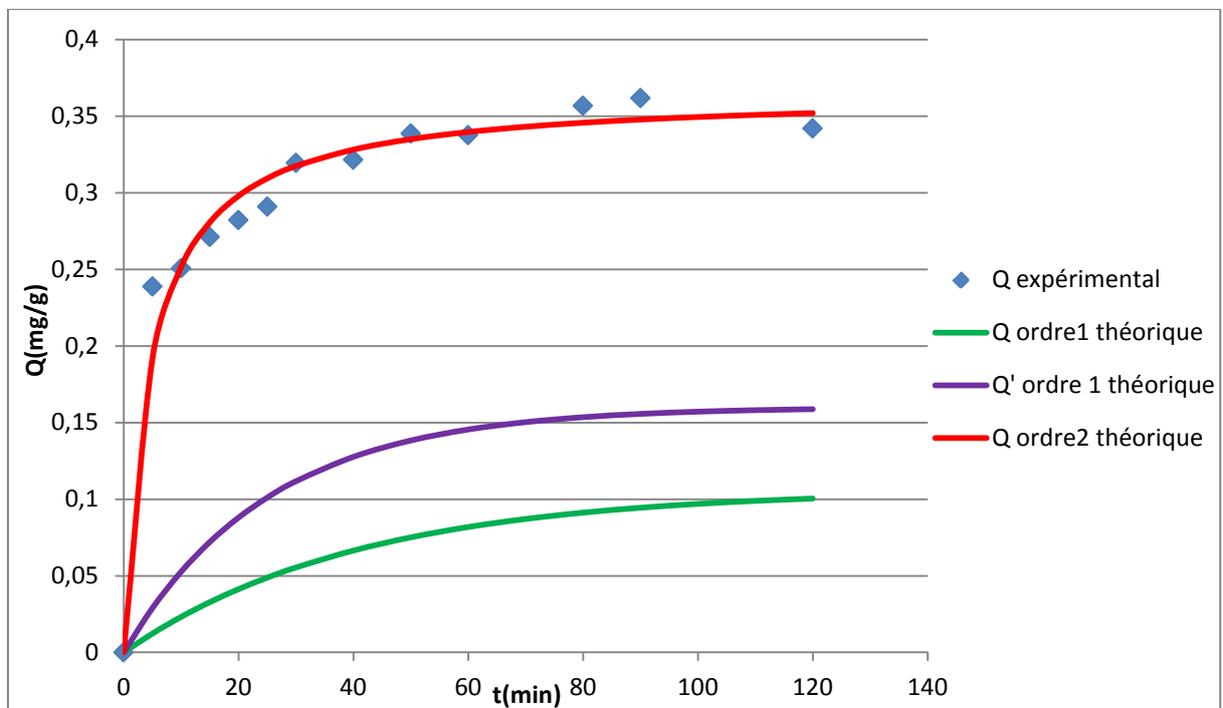


Figure VI.7 : Comparaison entre la cinétique d'adsorption expérimentale et les modèles théoriques pour une solution à 40 mg/L (L/S = 10 mL/g, à 250 trs/min).

PARTIE B

Chapitre VI: Adsorption du naphthalène sur le sol

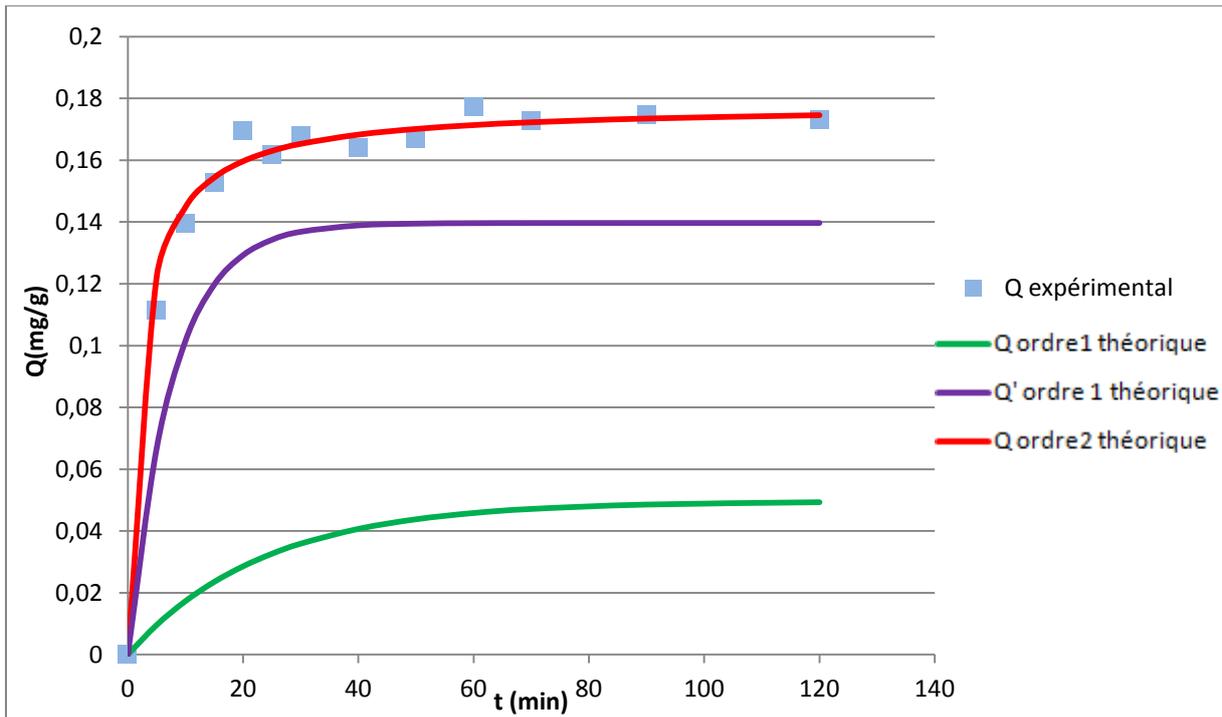


Figure VI.8 : Comparaison entre la cinétique d'adsorption expérimentale et les modèles théoriques pour une solution à 20 mg/L ($L/S = 10$ mL/g, à 250 trs/min).

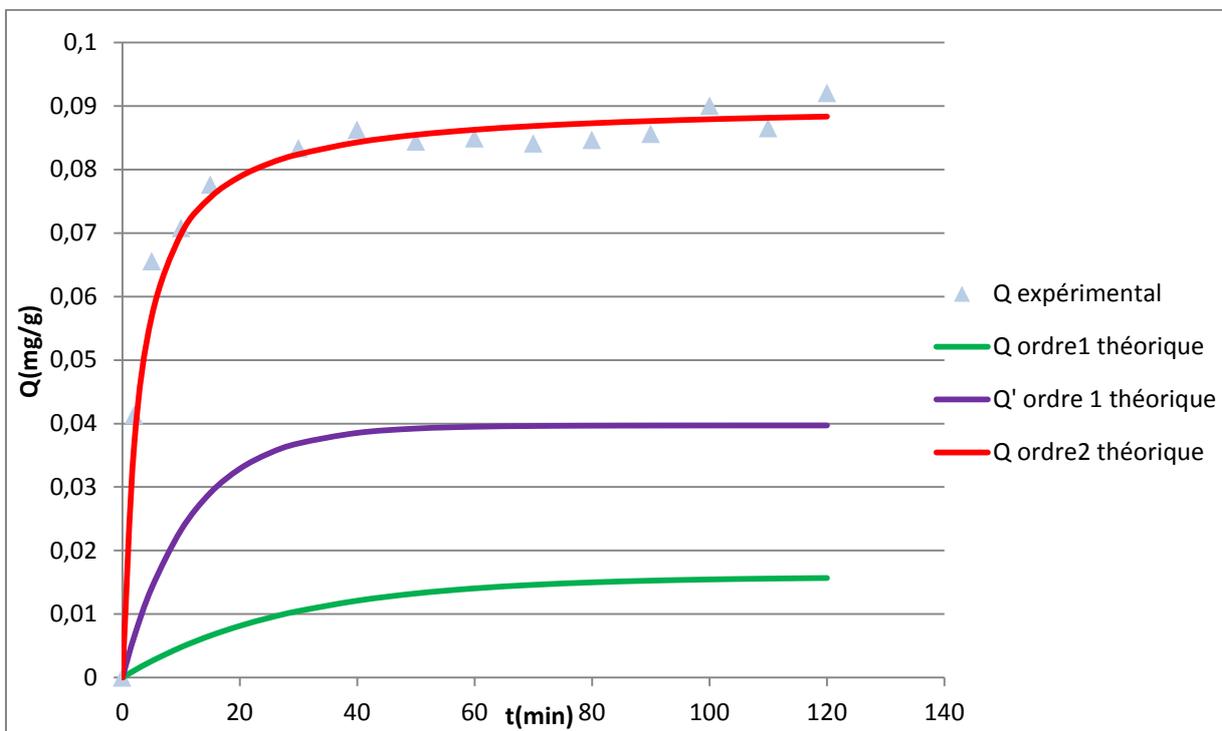


Figure VI.9 : Comparaison entre la cinétique d'adsorption expérimentale et les modèles théoriques pour une solution à 10 mg/L ($L/S = 10$ mL/g, à 250 trs/min).

Il est possible de quantifier l'écart entre les modèles théoriques et les données expérimentales en calculant l'erreur comme suit :

$$Erreur = \sum_t \frac{(Q_{th} - Q_{exp})^2}{Q_{exp}^2} \quad (VI. 4)$$

Le Tableau VI.4 regroupe les résultats de ce calcul pour les trois concentrations initiales.

Tableau VI.4 : Calcul d'erreur par rapport aux modèles cinétiques théoriques.

C₀ (mg/L)	Erreur / ordre 1 (%)	Erreur / ordre 2 (%)
10	1054,7	3,7
20	910,5	2,5
40	800,8	5,1

D'après les données du Tableau VI.4, la cinétique de pseudo-second ordre concorde avec nos valeurs expérimentales ce qui confirme les premières observations des Figures VI.7, VI.8, et VI.9. La cinétique se fait alors en deux étapes :

- une première, au début de l'adsorption, durant laquelle la quantité de polluant adsorbée augmente linéairement avec le temps. Cette étape concernerait des sites d'adsorption de surface, ou de forte affinité, directement accessibles au naphthalène dès les premiers instants de la mise en suspension du sol dans la phase liquide contenant le polluant en solution.
- une seconde, plus lente, qui pourrait concerner des sites d'adsorption non directement accessibles au naphthalène dès les premiers instants de l'agitation.

VI.3.3. Influence de la matière organique

D'après la littérature, il semble que la matière organique a un rôle capital dans l'adsorption des HAP sur le sol. Pour mettre en évidence ce rôle, des expériences d'adsorption ont été conduites sur différentes nature de sol :

- Un sol stérile : préparé par l'ajout de 3 mL de NaN₃ par gramme de sol, puis séché à l'étuve pendant 24h à 105°C.
- Un sol sans matière organique : obtenu par séchage à l'étuve à 105°C pendant 2h, puis calcination dans un four à 550°C pendant 20 min. De la même manière que pour le sol stérile, le sol sans matière organique a été traité avec 3 mL de NaN₃ par gramme de sol puis remis à l'étuve pendant 24h.

VI.3.3.1. Evolution de la quantité adsorbée en fonction du temps

Les essais d'adsorption sur les sols stérile et sans matière organique ont été réalisés avec une concentration initiale en naphthalène de 40 mg/L. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure VI.10.

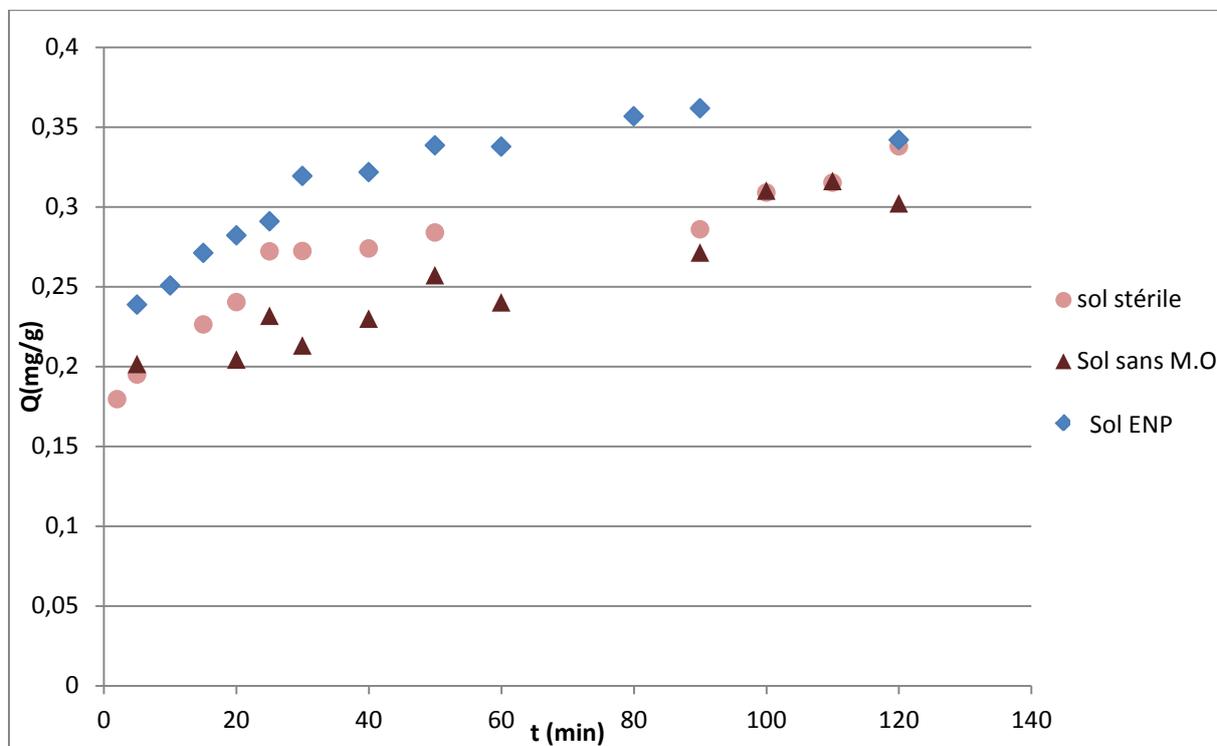


Figure VI.10 : Influence de la matière organique (Sol ENP, sol stérile et sol sans matière organique) sur l'adsorption du naphthalène ($C_0 = 40$ mg/L, $L/S = 10$ mL/g, à 250 trs/min).

Nous constatons que les trois courbes présentent la même allure. Nous remarquons également que le sol sans aucune matière organique (morte ou vivante) adsorbe moins que le sol stérile qui contient lui, des résidus de matière organique morte. Ce sol stérile adsorbe moins que le sol ENP qui contient 4,37% de matière organique. Ce qui signifie que l'adsorption du naphthalène dépend du taux de matière organique dans le sol.

Concernant les équilibres, il est possible de constater que les temps d'équilibre sont d'autant plus importants que l'adsorption est importante comme le montre le Tableau VI.5.

Tableau VI.5 : Influence de la matière organique sur l'équilibre d'adsorption.

Sol	Sol ENP	Sol ENP stérile	Sol ENP sans M.O
t_e (min)	90	50	50
Q_e (mg/g)	0,3598	0,3119	0,2879

Le Tableau VI.5 montre que la quantité adsorbée est croissante selon l'ordre suivant : sols sans MO < sol stérile < sol ENP. Ce résultat met en évidence le rôle que joue la matière organique contenue dans le sol sur l'adsorption du naphthalène.

VI.3.3.2. Cinétiques d'adsorption

Les deux modèles cinétiques ont été appliqués pour le sol stérile et le sol sans matière organique. Les résultats sont présentés par les Figures VI.11 et VI.12 et le Tableau VI.6.

❖ Modèle cinétique de pseudo-premier ordre

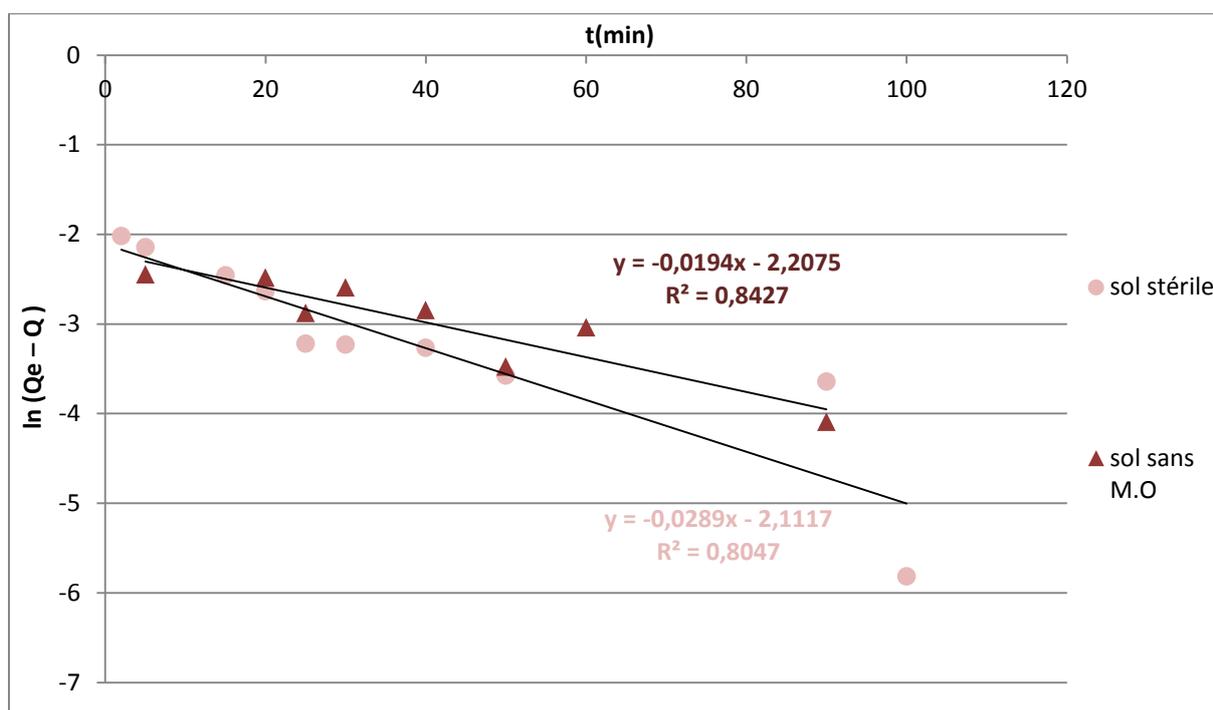


Figure VI.11 : Modèle de pseudo-premier ordre appliqué à l'adsorption du naphthalène sur le sol stérile et le sol sans MO ($C_0 = 40$ mg/L, $L/S = 10$ mL/g, à 250 trs/min).

❖ **Modèle cinétique de pseudo-premier ordre**

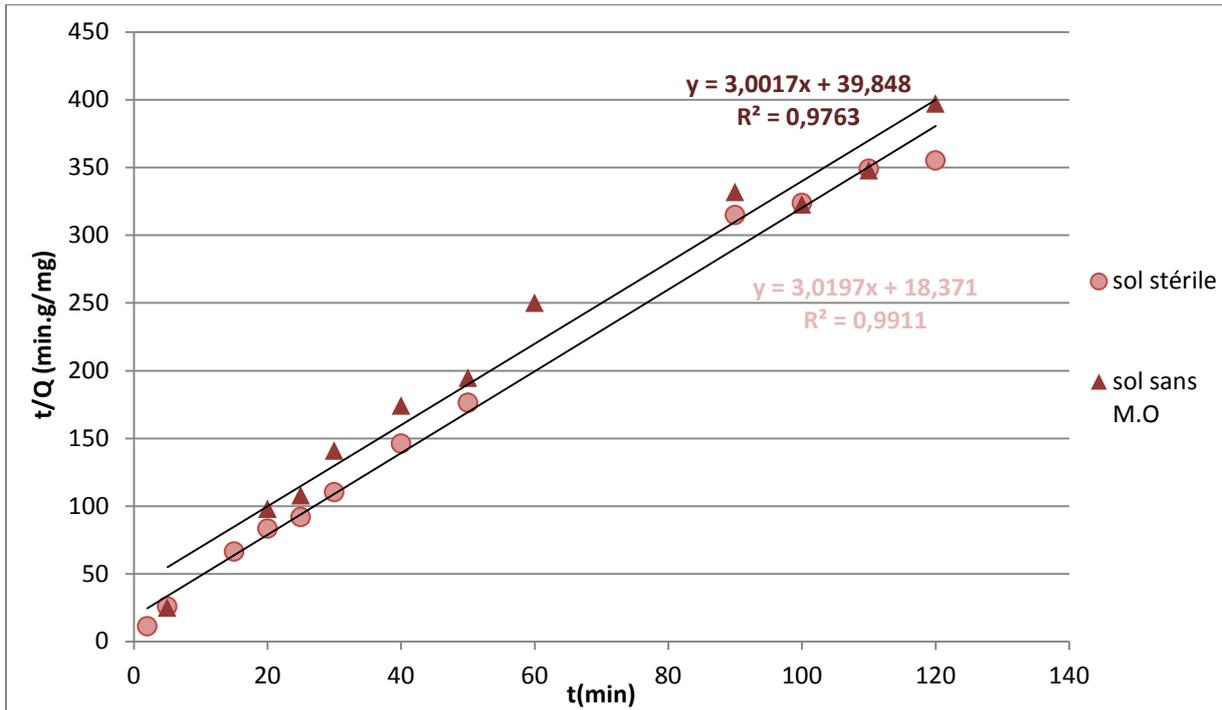


Figure VI.12 : Modèle de pseudo-second ordre appliqué à l'adsorption du naphthalène sur le sol stérile et le sol sans MO ($C_0 = 40 \text{ mg/L}$, $L/S = 10 \text{ mL/g}$, à 250 trs/min).

Les paramètres des deux modèles sont présentés dans le Tableau VI.6 pour le sol stérile et le sol sans matière organique.

Tableau VI.6 : Paramètres cinétiques pour l'adsorption du naphthalène sur les trois sols.

Sol	Q_e expérimental (mg/g)	Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre		
		k_1 (min^{-1})	Q_e (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg.min)	Q_e (mg/g)	R^2
Sol ENP	0,3598	0,0247	0,1059	0,6280	0,6060	0,3652	0,9960
Sol stérile	0,3119	0,0289	0,1210	0,8047	0,4962	0,3312	0,9911
Sol sans MO	0,2879	0,0194	0,1099	0,8427	0,2262	0,3331	0,9763

Le modèle de pseudo-second ordre semble, là aussi, mieux décrire l'adsorption du naphthalène sur les différents types de sol. Afin de confirmer l'adéquation de ce modèle, nous comparons les points expérimentaux obtenus aux évolutions théoriques de la quantité adsorbée en fonction du temps, et ce, pour les deux sols considérés (Figures VI.13 et VI.14).

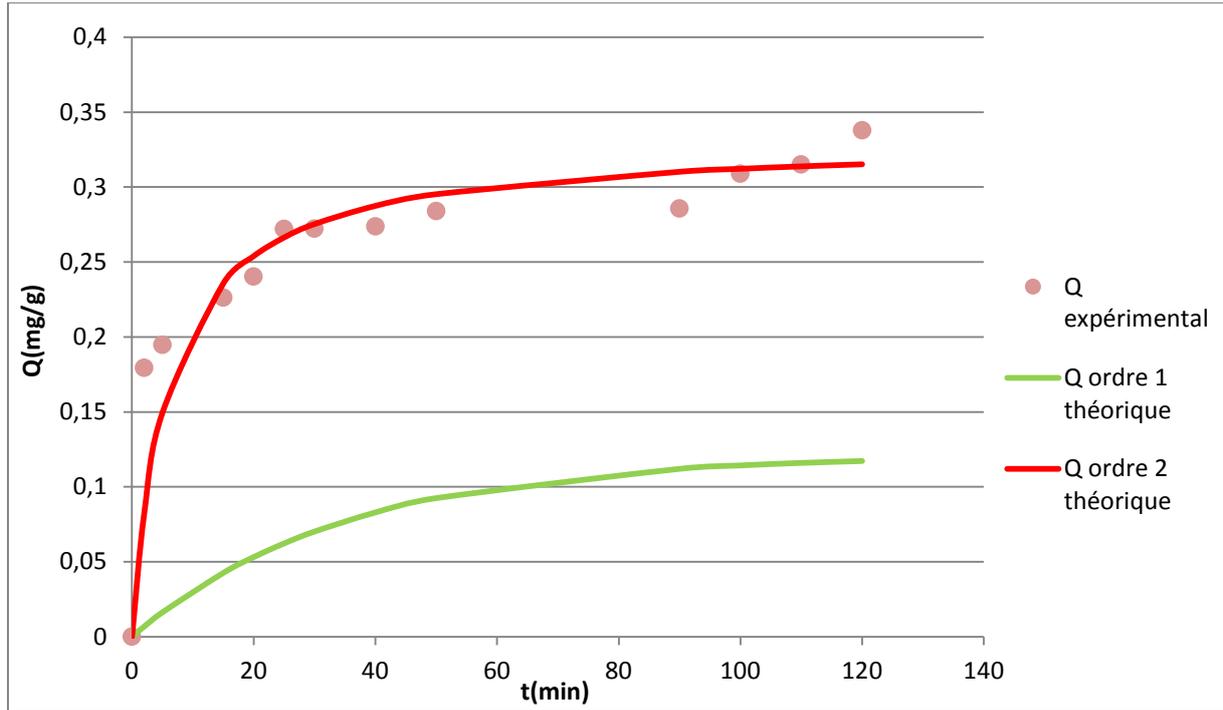


Figure VI.13 : Comparaison entre la cinétique d'adsorption expérimentale et les modèles théoriques pour le sol stérile ($C_0 = 40$ mg/L, $L/S = 10$ mL/g, à 250 trs/min).

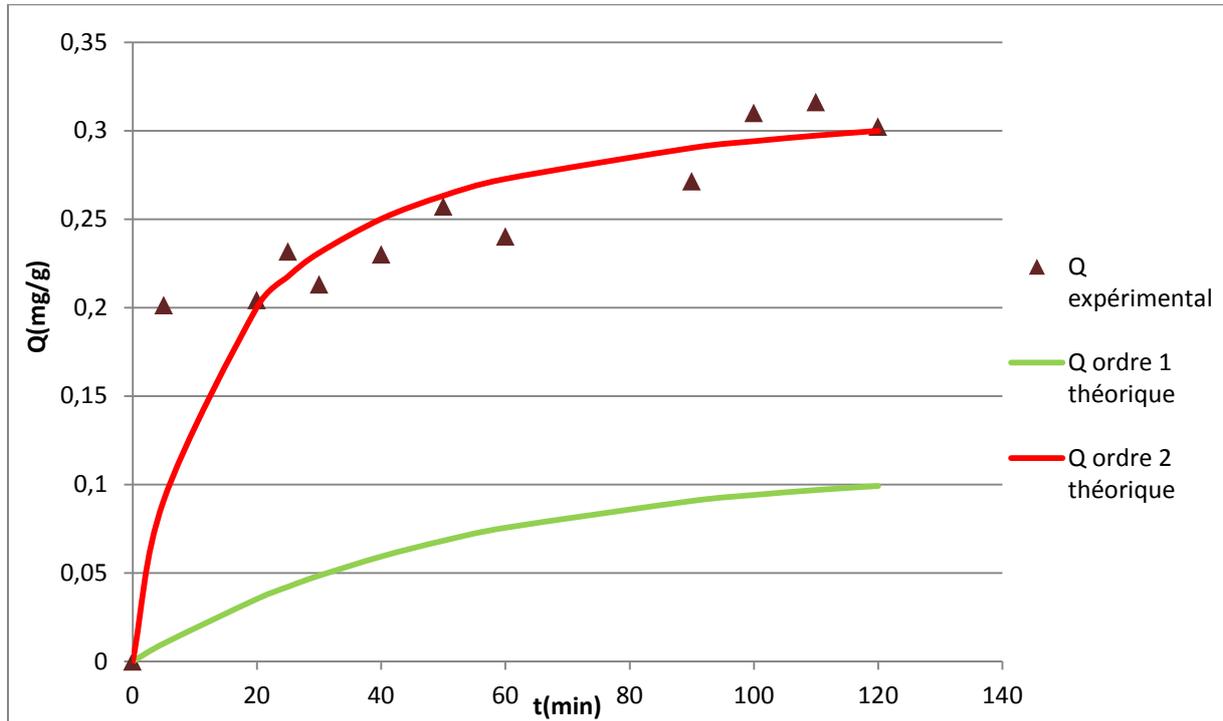


Figure VI.14 : Comparaison entre la cinétique d'adsorption expérimentale et les modèles théoriques pour le sol sans matière organique ($C_0 = 40$ mg/L, $L/S = 10$ mL/g, à 250 trs/min).

Des Figures VI.13 et VI.14, il apparaît que le modèle de pseudo-second ordre est bien celui qui représente le mieux l'adsorption du naphthalène sur les sols stérile et sans matière organique.

VI.3.4. Influence de la granulométrie

L'adsorption du naphthalène sur le sol est influencée par des paramètres propres au sol notamment, comme nous l'avons vu, par le taux de matière organique qui dépend lui-même de la granulométrie (paragraphe III.3.). Pour étudier cette influence, nous avons choisi de diviser le sol par tamisage en deux fractions : la fraction F1 (600-2000 μm) et la fraction F2 (0-600 μm).

Le pourcentage en matière organique, pour chacune des fractions, a été déterminé selon le même protocole que pour le sol ENP (paragraphe V.2.8.) et ce, afin de mettre en évidence son rôle dans la rétention du naphthalène. Les valeurs trouvées sont regroupées dans le Tableau VI.7.

Tableau VI.7 : Matières organiques pour les différentes fractions du sol.

	Sol ENP	F1	F2
Diamètres (μm)	2000-0	2000-600	600-0
MO (%)	4,37	4,83	4,16

Le Tableau VI.7 montre que les fractions considérées présentent des pourcentages en matière organique assez proches.

VI.3.4.1. Evolution de la quantité adsorbée en fonction du temps

Pour les trois fractions, des essais de cinétique ont été réalisés avec une solution de concentration initiale égale à 40 mg/L. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure VI.15.

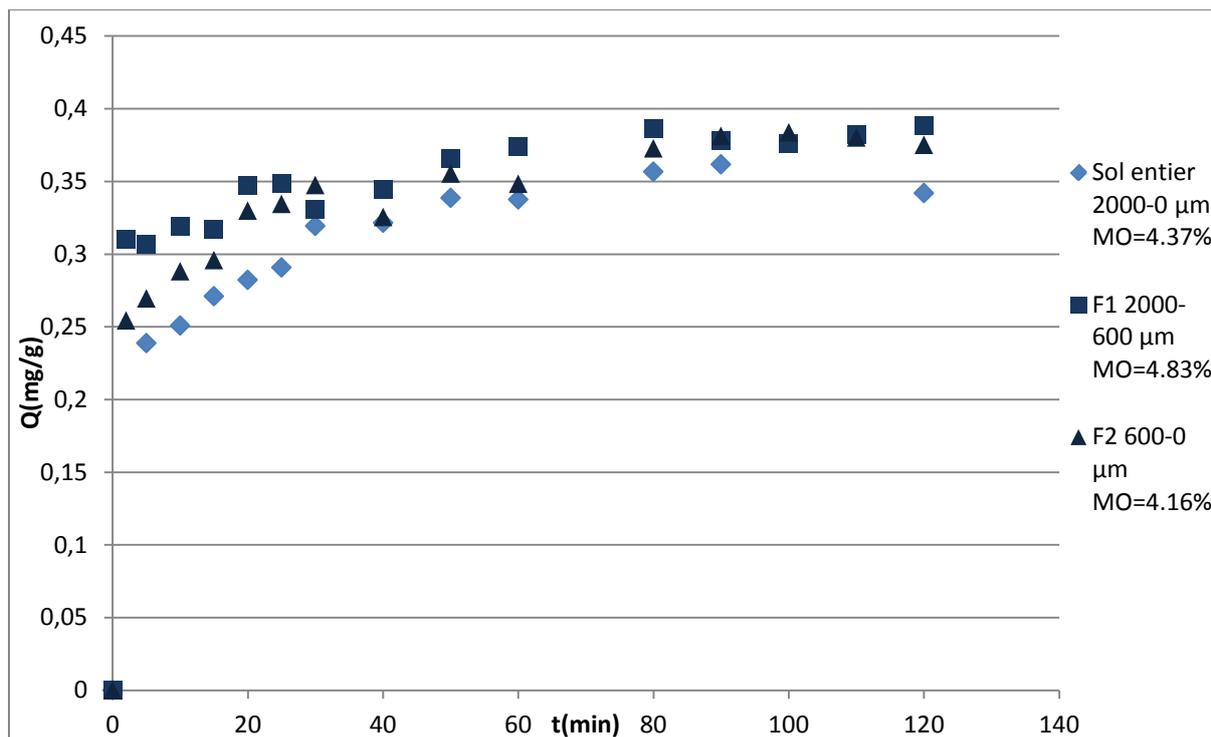


Figure VI.15 : Influences de la granulométrie et de la matière organique sur l'adsorption du naphthalène sur le sol ($C_0 = 40$ mg/L, $L/S = 10$ mL/g, à 250 trs/min).

Nous constatons que l'adsorption du naphthalène sur les deux fractions tamisées est légèrement plus importante que sur le sol ENP.

La fraction F2 présente une forte adsorption due à la présence de matière organique et à la destruction des agrégats de sol sous l'effet du tamisage. En effet, cette destruction augmente la surface de contact adsorbat-adsorbant et rend les sites de sorption plus accessibles à l'adsorbat.

La fraction F1 présente également une forte adsorption due à la présence de matière organique. Le tamisage étant effectué par voie sèche, la bonne séparation des fractions n'est pas toujours assurée, et des particules fines (minérales ou organiques) peuvent rester accrochées aux plus grosses particules, ce qui peut expliquer le faible écart constaté entre les quantités adsorbées par les deux fractions. Par conséquent, et contrairement à ce qui est rapporté dans la littérature, l'adsorption du naphthalène sur ce sol n'est pas un phénomène additif.

Etant donné ce faible écart, les quantités adsorbées et les temps d'équilibre sont proches pour les trois granulométries considérées, comme le montre Tableau VI.8.

Tableau VI.8 : Influence de la granulométrie sur l'équilibre d'adsorption.

Fraction	Sol ENP	F1	F2
t_e (min)	90	90	90
Q_e (mg/g)	0,3598	0,3812	0,3801

VI.3.4.2. Cinétiques d'adsorption

Les deux modèles cinétiques ont été appliqués pour les deux fractions de sols (F1 et F2). Les résultats sont présentés par les Figures VI.16 et VI.17 et le Tableau VI.9.

❖ Modèle cinétique de pseudo-premier ordre

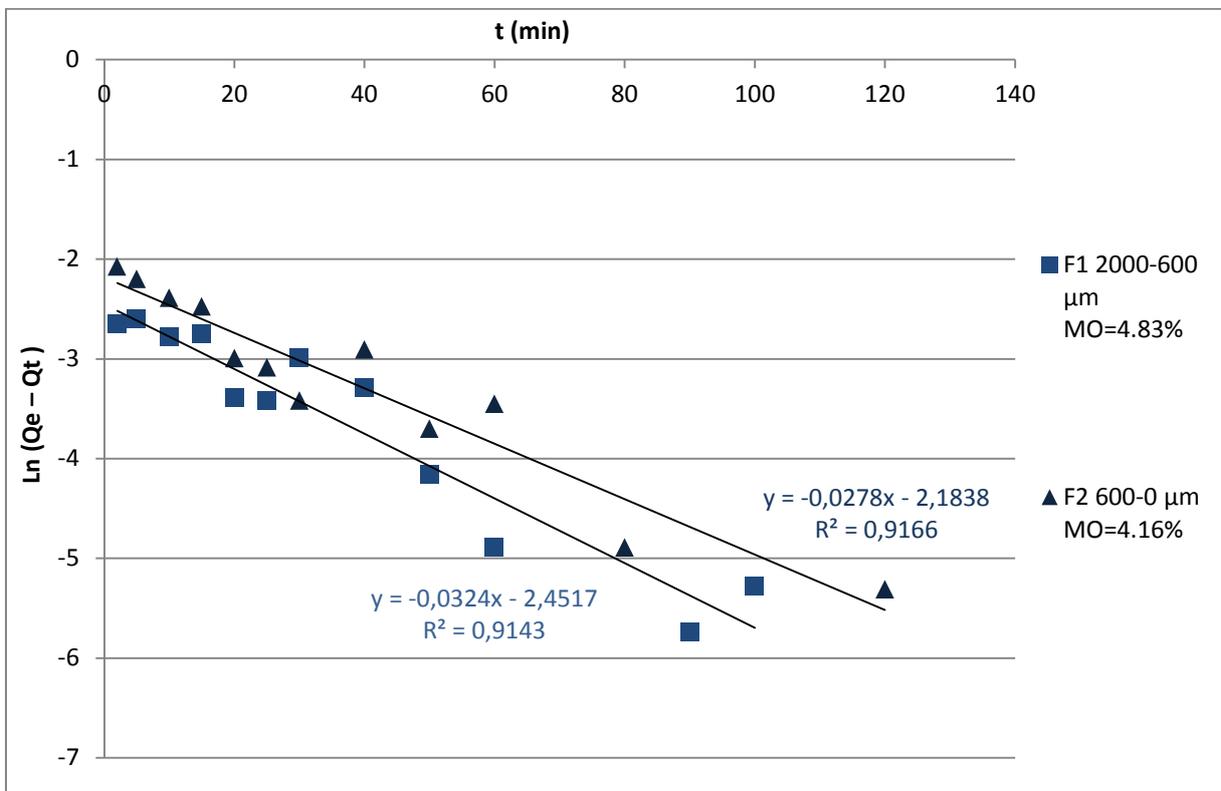


Figure VI.16 : Modèle de pseudo-premier ordre appliqué à l'adsorption du naphthalène sur les fractions F1 et F2 du sol ($C_0 = 40$ mg/L, $L/S = 10$ mL/g, à 250 trs/min).

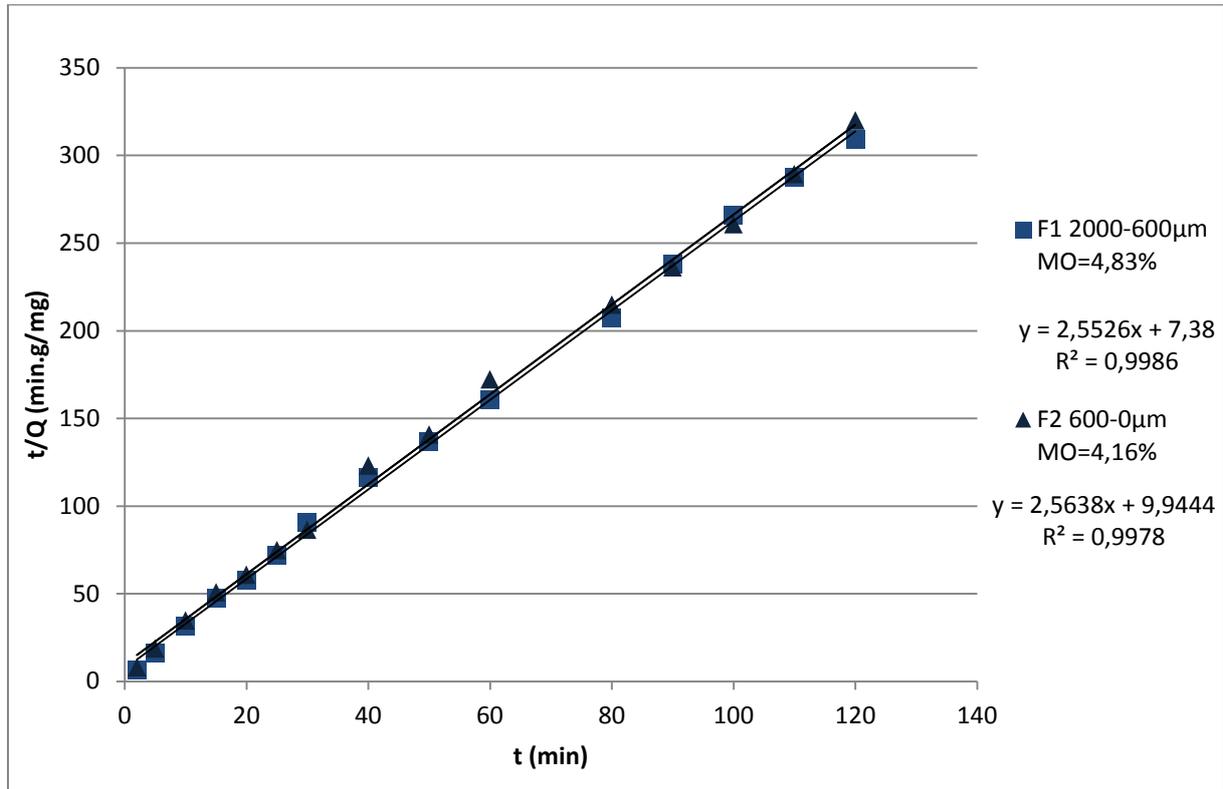
❖ **Modèle cinétique de pseudo-second ordre**

Figure VI.17 : Modèle de pseudo-second ordre appliqué à l'adsorption du naphthalène sur les fractions F1 et F2 du sol ($C_0 = 40$ mg/L, $L/S = 10$ mL/g, à 250 trs/min).

Les paramètres des deux modèles sont regroupés dans le Tableau VI.9 pour les deux fractions étudiées et pour le sol entier.

Tableau VI.9 : Paramètres cinétiques pour l'adsorption du naphthalène sur les différentes fractions du sol.

Fraction	Q_e expérimental (mg/g)	Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre		
		k_1 (min^{-1})	Q_e (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg.min)	Q_e (mg/g)	R^2
Sol ENP	0,3598	0,0247	0,1059	0,6280	0,6060	0,3652	0,9960
F1	0,3812	0,0324	0,0861	0,9143	0,8827	0,3918	0,9986
F2	0,3801	0,0278	0,1126	0,9166	0,6611	0,3900	0,9978

D'après les valeurs de Q_e , c'est le modèle de pseudo-second ordre qui décrit le mieux la cinétique d'adsorption du naphthalène sur les deux fractions. Pour confirmer cela, nous avons comparé nos points expérimentaux aux évolutions théoriques de la même manière que précédemment (Figures VI.18 et VI.19).

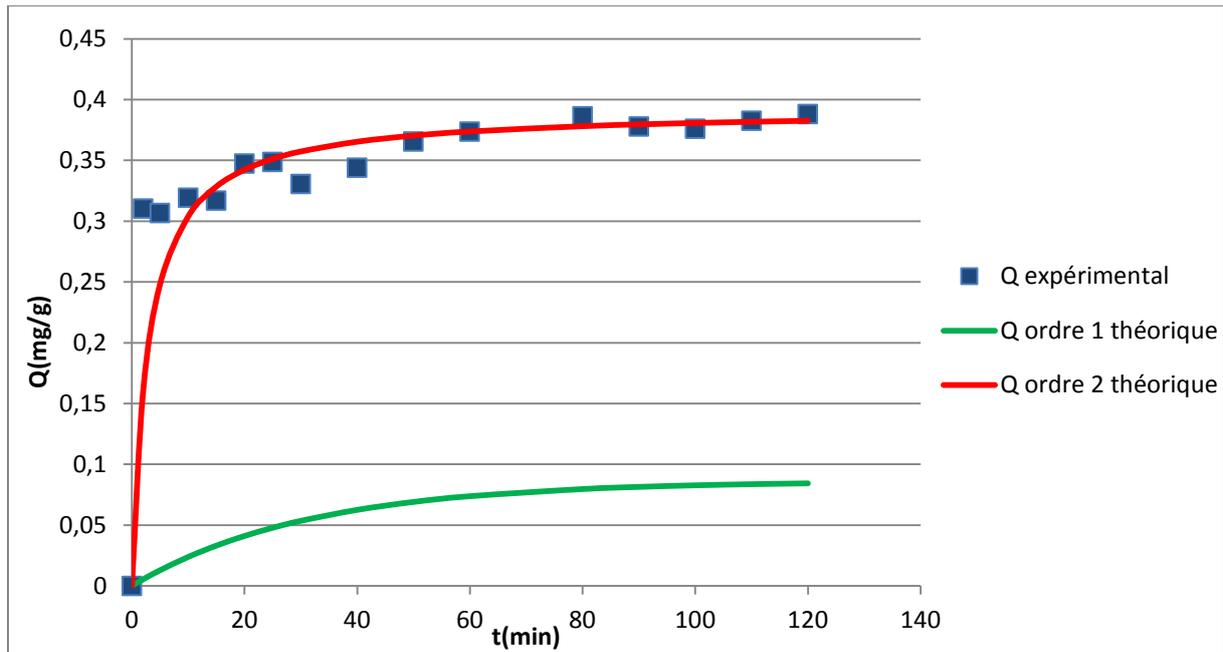


Figure VI.18 : Comparaison entre la cinétique d'adsorption expérimentale et les modèles théoriques pour la fraction F1 ($C_0 = 40$ mg/L, $L/S = 10$ mL/g, à 250 trs/min).

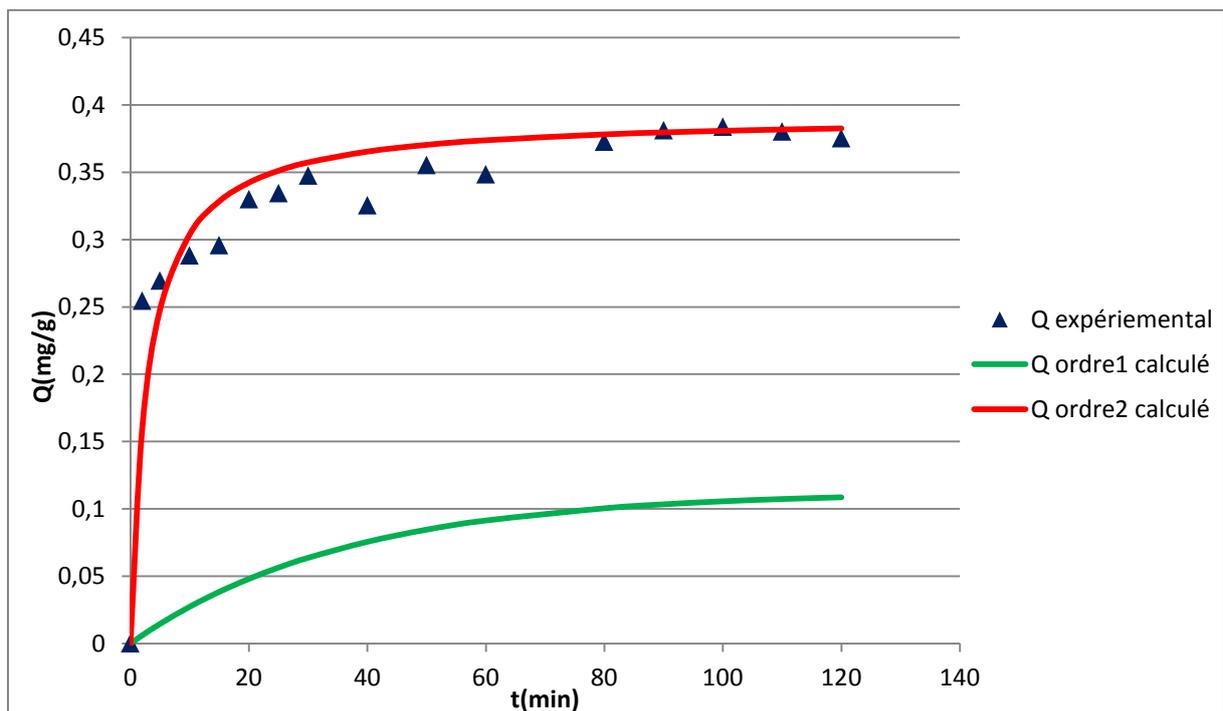


Figure VI.19 : Comparaison entre la cinétique d'adsorption expérimentale et les modèles théoriques pour la fraction F2 ($C_0 = 40$ mg/L, $L/S = 10$ mL/g, à 250 trs/min).

Les points expérimentaux se rapprochent des courbes représentatives des cinétiques théoriques de pseudo-second ordre, ce qui confirme bien que c'est l'ordre de cinétique qui convient le mieux pour modéliser l'adsorption du naphthalène sur le sol, quelle que soit sa

granulométrie. Il apparaît aussi, de toutes les cinétiques étudiées, que l'ordre de la cinétique d'adsorption du naphthalène est indépendant de la granulométrie et de la matière organique.

VI.3.5. Isothermes d'adsorption

Afin d'établir l'isotherme d'adsorption à l'équilibre, à une température constante de 22°C, des solutions de concentrations initiales différentes (5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 mg/L) ont été préparées. Ces dernières ont été mises en contact avec le sol selon le même protocole expérimental, à la différence qu'un seul prélèvement par bécher est effectué au bout de 120 min, temps jugé suffisant pour atteindre l'équilibre. L'essai a été réalisé pour deux types de sols : le sol ENP et sol sans matière organique.

Afin d'identifier l'isotherme représentative de l'adsorption du naphthalène, deux modèles d'adsorption ont été appliqués : le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich.

❖ Isotherme de Freundlich

Pour ces deux sols, nous avons tracé $\ln(Q_e)$ en fonction de $\ln(C_{eq})$. Les droites obtenues sont présentées sur la Figure VI.20.

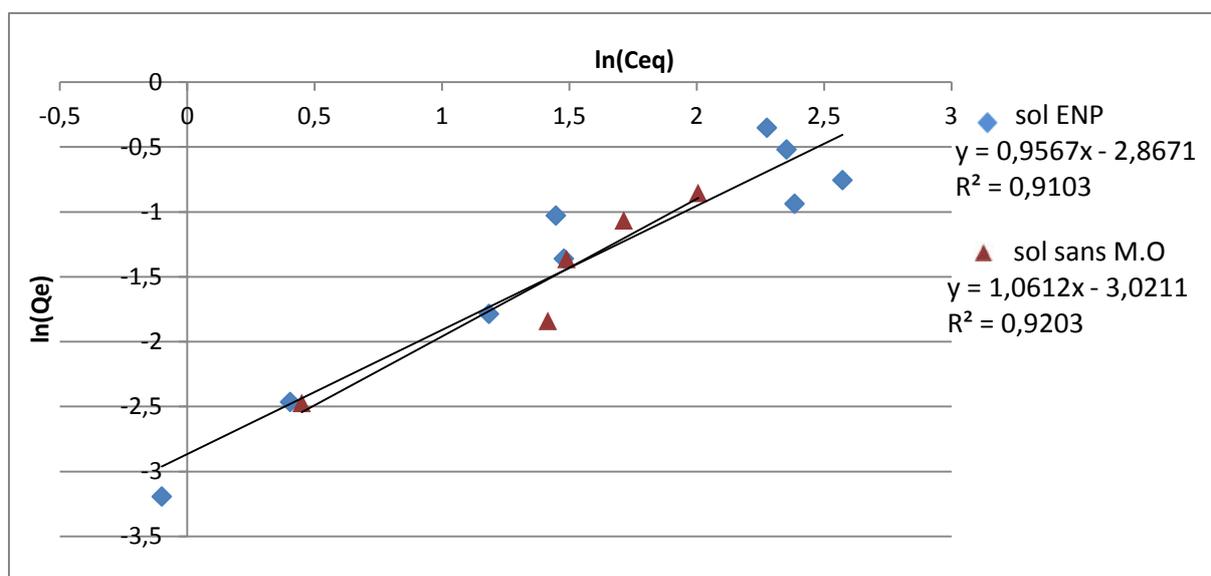


Figure VI.20 : Forme linéaire de l'isotherme de Freundlich pour les deux sols (sol ENP et sol sans MO).

Les paramètres du modèle de Freundlich (K_F et n) ont pu être déterminés à partir des droites obtenues et à l'aide de l'équation III.11. Ces paramètres sont présentés dans le Tableau VI.10.

❖ **Isotherme de Langmuir**

Nous avons tracé $(1/Q_e)$ en fonction de $(1/C_{eq})$. Les droites obtenues sont présentées sur la Figure VI.21.

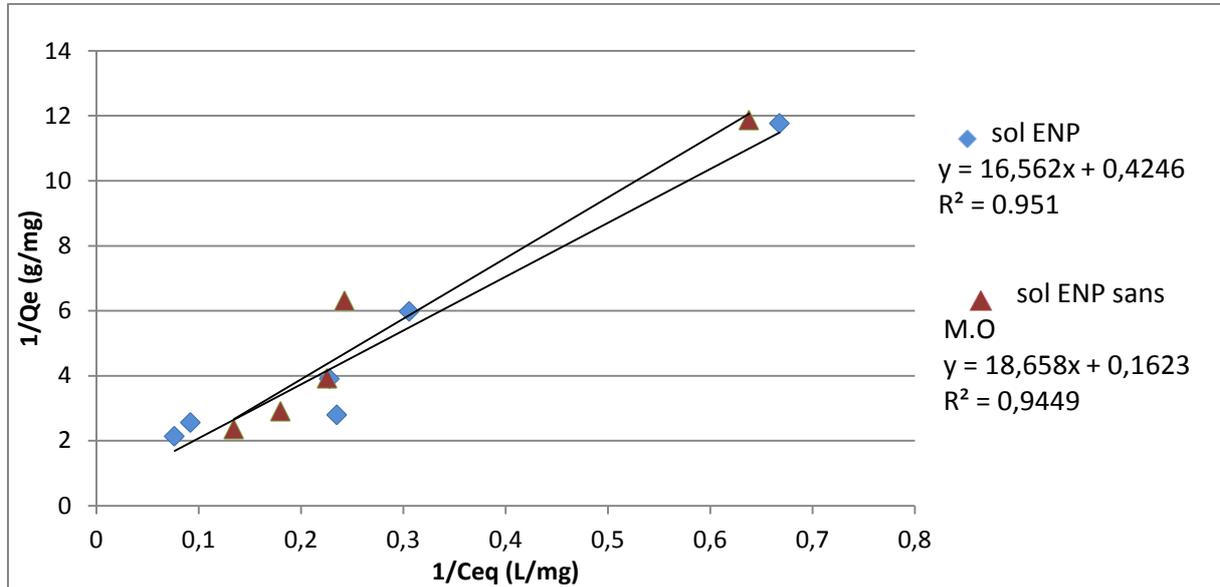


Figure VI.21 : Forme linéaire de l'isotherme de Langmuir pour les deux sols (sol ENP et sol ENP sans MO).

A partir des droites obtenues et à l'aide de l'équation III.9, les paramètres du modèle de Langmuir (K_L et Q_{max}) ont pu être déterminés. Les résultats sont regroupés dans le Tableau VI.10.

Tableau VI.10 : Paramètres des isothermes de Freundlich et Langmuir.

Sol	Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir		
	K_F (L/g) ^{1/n}	n	R^2	K_L (L/mg)	Q_{max} (mg/g)	R^2
Sol ENP	0,05686	0,9567	0,910	0,0212	2,3552	0,951
Sol ENP sans M.O	0,04875	1,0612	0,9203	0,0087	6,1614	0,9449

Nous avons utilisé les paramètres de ce tableau (K_F , n, K_L , et Q_{max}) pour tracer les évolutions théoriques de Q_e en fonction de C_{eq} à partir des équations III.8 et III.10.

- Modèle de Langmuir :
$$Q_e = Q_{max} \frac{K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (III.8)$$

- Modèle de Freundlich :
$$Q_e = K_F \cdot C_{eq}^n \quad (III.10)$$

Les courbes théoriques ainsi obtenues ont été comparées aux données expérimentales (Figure VI.22).

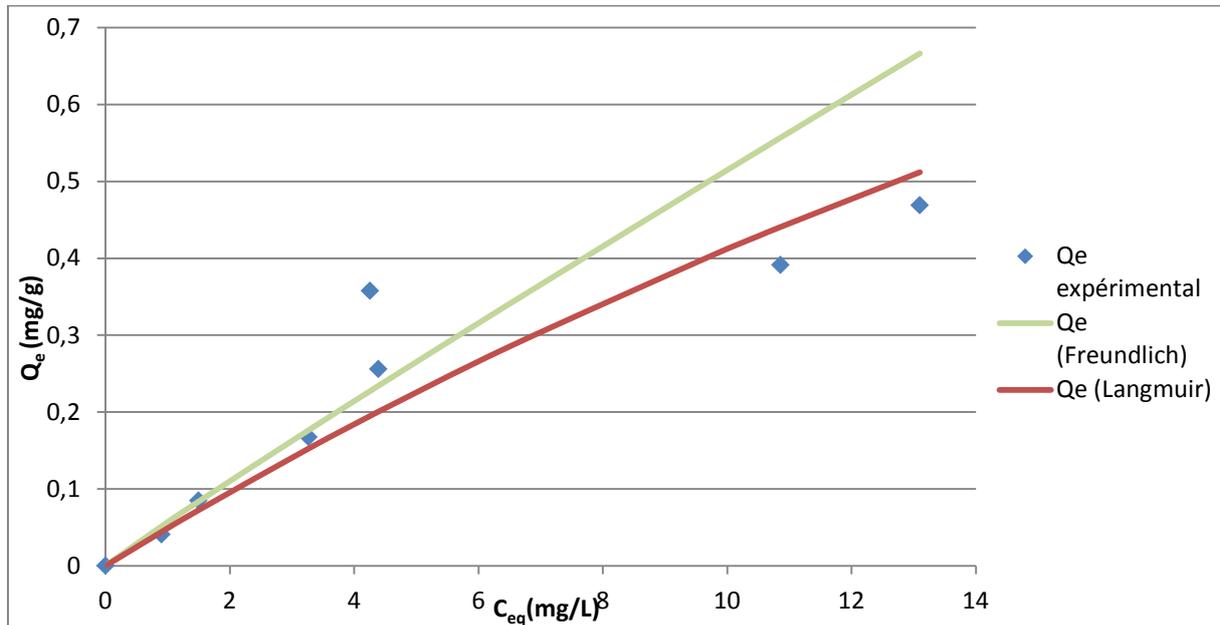


Figure VI.22 : Comparaison entre les modèles d'isotherme d'adsorption (Langmuir et Freundlich) et les données expérimentales pour le sol ENP.

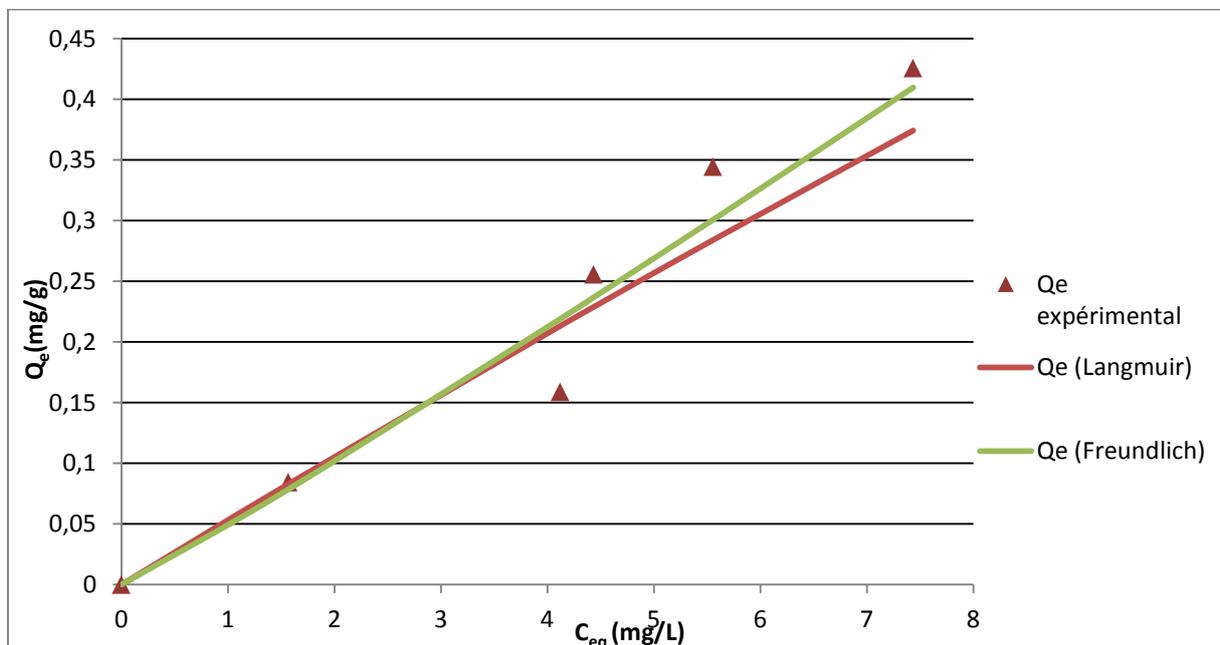


Figure VI.23 : Comparaison entre les modèles d'isotherme d'adsorption (Langmuir et Freundlich) et les données expérimentales pour le sol ENP sans MO.

A partir de la Figure VI.22, nous remarquons que le modèle de Langmuir est celui qui se rapproche le plus des données expérimentales du sol ENP. De la Figure VI.23, il apparaît

que les deux modèles choisis décrivent correctement les points expérimentaux du sol ENP sans matière organique. Toutefois, le coefficient n du modèle de Freundlich étant supérieur à 1, il n'est donc pas applicable (Chitour, 1992). Pourtant, ce modèle semble bien décrire les points expérimentaux, mais cela peut être dû au fait que les concentrations initiales considérées soient faibles (< 50 mg/L). Cependant, les déviations par rapport à l'expérimental peuvent être importantes pour des concentrations plus élevées. A cet effet, nous retiendrons le modèle de Langmuir.

Pour confirmer la validité du modèle de Langmuir, il est possible de calculer un facteur de séparation à partir des paramètres du modèle. Ce facteur caractérise l'isotherme et donc son adéquation, et est défini par la relation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{VI. 4})$$

Les valeurs de R_L ont été calculées pour les deux sols étudiés, et sont représentées sur la Figure VI.24.

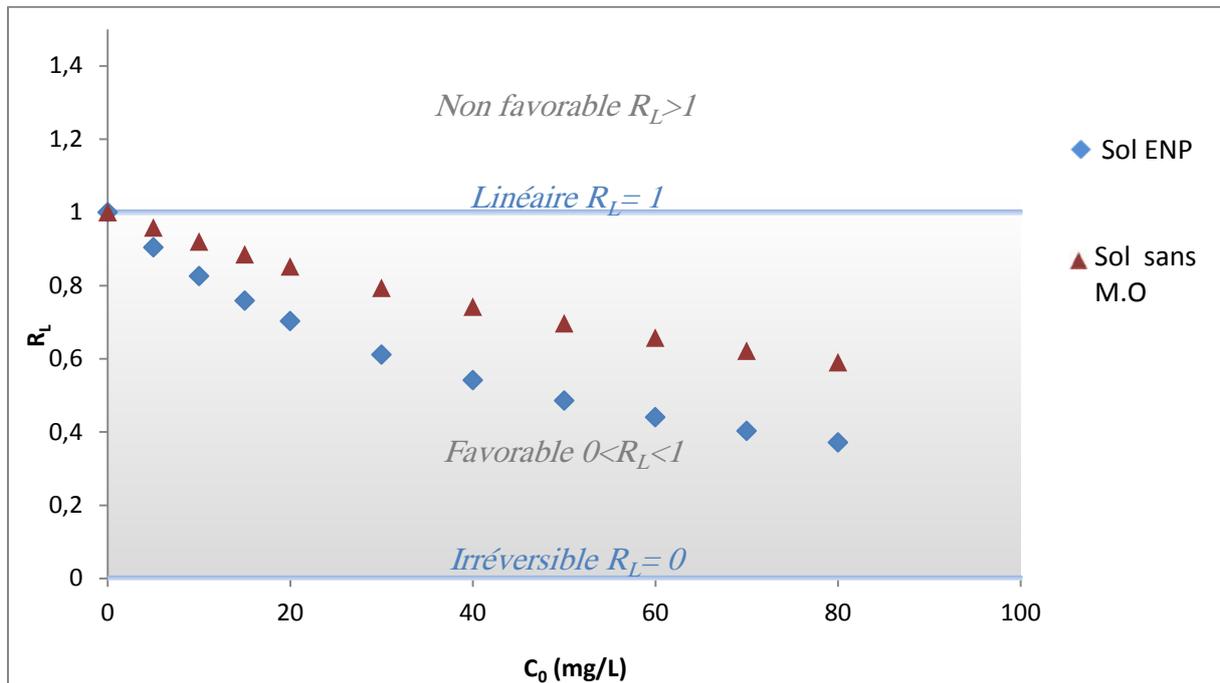


Figure VI.24 : Facteur de séparation R_L en fonction des concentrations initiales.

Dans le domaine de concentrations initiales choisi et avec les coefficients de Langmuir K_L obtenus précédemment, les valeurs de R_L sont comprises entre 0 et 1. Nous pouvons donc

confirmer que l'isotherme de Langmuir permet de modéliser correctement l'adsorption du naphthalène sur les deux sols.

VI.3.6. Coefficient d'adsorption K_D

Afin de déterminer le coefficient d'adsorption K_D , qui correspond au coefficient de partage du polluant entre l'eau et le sol, nous avons appliqué le modèle linéaire ($Q_e = K_D \cdot C_{eq}$) pour des concentrations initiales inférieures à 30 mg/L, ce qui correspond à la limite de solubilité du naphthalène dans l'eau.

Les évolutions de Q_e en fonction de C_{eq} pour le sol ENP et le sol ENP sans matière organique sont présentées sur la Figure VI.25.

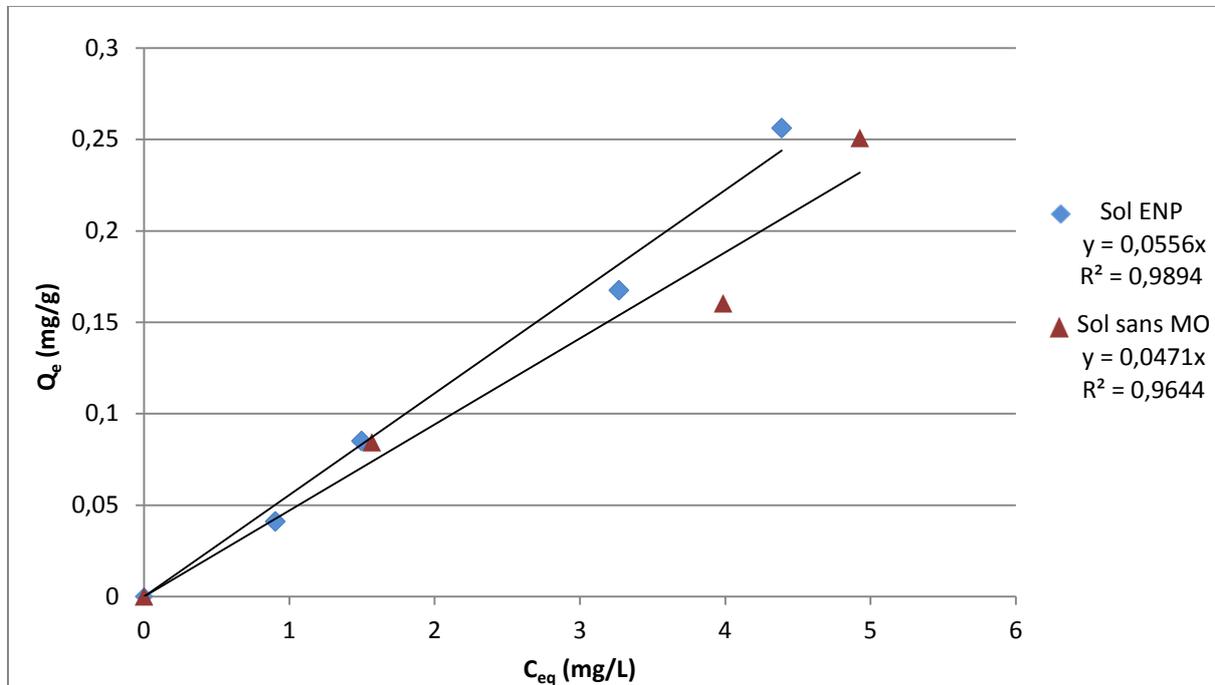


Figure VI.25 : Modèle linéaire appliqué à l'adsorption du naphthalène sur les deux sols.

La Figure VI.25 montre une bonne linéarité entre la quantité de naphthalène adsorbée et la concentration résiduelle de naphthalène à l'équilibre. Le coefficient d'adsorption K_D correspond à la pente de la droite qui lie Q_e à C_{eq} . Les valeurs de K_D pour le sol ENP et le sol ENP sans matière organique sont présentées dans le Tableau VI.11.

Tableau VI.11 : Coefficients d'adsorption du naphthalène sur le sol.

Sol	K_D expérimental (cm ³ /g)	K_D théorique (Bour, 2005) (cm ³ /g)	K_D moyen (Bisson et al., 2011) (cm ³ /g)
Sol ENP	55,6	0,22-137	32,10
Sol ENP sans M.O	47,1	0,22-137	32,10

Les K_D obtenus expérimentalement sont compris entre 0,22 et 137 cm³/g, et sont du même ordre de grandeur que le K_D moyen.

Le coefficient K_D du sol ENP sans matière organique est inférieur à celui du sol ENP, ce qui est en accord avec la littérature vu que le K_D dépend de la teneur en carbone organique.

Après avoir effectué les essais d'adsorption en milieu dispersé, nous pouvons conclure que l'adsorption du naphthalène sur le sol suit le modèle cinétique de pseudo-second ordre. Elle est influencée par la concentration initiale, la matière organique, ainsi que le diamètre des particules. L'isotherme d'adsorption du naphthalène sur le sol suit le modèle de Langmuir.

Dans le chapitre précédent, nous avons réussi à identifier le phénomène mis en jeu lors de la pollution du sol par le naphthalène, et à mettre en évidence les principaux paramètres qui influent sur ce phénomène. La maîtrise du phénomène de pollution est une étape nécessaire pour pouvoir envisager une décontamination. Dans cette partie, nous envisageons de tester la décontamination par voie d'oxydation avancée (Fenton-like) d'un sol contaminé.

VII.1. Décontamination du sol par Fenton-like

Le traitement par Fenton-like consiste à mettre en place une réaction chimique d'oxydation avancée avec des conditions (pH) et des réactifs adéquats (peroxyde d'hydrogène en présence de fer), puis à arrêter la réaction et à procéder à une extraction solide-liquide afin d'analyser les résidus de polluants dans le sol.

Des essais, à l'échelle laboratoire, en mode batch de décontamination par Fenton-like ont été conduits sur un sol artificiellement pollué avec du naphthalène. Les deux principaux objectifs de ces essais sont : en premier lieu, de montrer l'efficacité du traitement Fenton-like en suivant son rendement en fonction du temps ; et ensuite de trouver le rapport optimal entre les réactifs (peroxyde d'hydrogène et fer).

La méthodologie choisie et le protocole ont été inspirés de travaux antérieurs sur le traitement des sols pollués par Fenton combiné à la biodégradation. Les auteurs Nam et al. (2001) ont travaillé sur un sol contaminé par un mélange de HAP, et ont démontré l'efficacité de la méthode pour les composés à deux et trois cycles aromatiques. Les auteurs Lu et al. (2010) ont, quant à eux, travaillé sur un sol pollué par du pétrole, et ont réussi à trouver le rapport molaire optimal entre les réactifs pour lequel le rendement de décontamination est maximal. Le protocole expérimental adopté, lors de notre étude, est le suivant :

VII.1.1. Pollution du sol par le naphthalène

Avant de procéder au traitement proprement dit, il est indispensable de s'assurer que le sol est pollué. Dans notre cas, le sol a été pollué « artificiellement » au laboratoire comme suit :

Une quantité de sol de l'ENP a été prélevée et polluée avec du naphthalène dissous dans de l'acétone à raison de 6 mg/g de sol. L'acétone a été choisi comme solvant car il est très volatil et que le naphthalène y est très soluble.

Le sol a été aspergé avec cette solution, puis laissé pendant 24h, à l'abri de la lumière, dans un cristalliseur ouvert afin que l'acétone s'évapore.

VII.1.2. Réaction Fenton-like

Le traitement du sol proprement dit a été effectué en passant par les étapes suivantes :

- Des quantités de 20 g de sol pollué ont été récupérées et introduites dans des erlenmeyers.
- Dans chaque erlenmeyer, 59 mL d'eau distillée ont été ajoutés, et le mélange sol-eau a été mis en agitation.
- Afin de faire varier le rapport H_2O_2/Fe (100/1 ; 200/1 ; 300/1 et 400/1), des masses différentes de fer ont été pesées (5,4684 ; 2,7342 ; 1,8229 et 1,3671 g) puis introduites dans les erlenmeyers.
- La réaction étant favorisée dans un milieu légèrement acide (entre 6 et 6,5), le pH du mélange (qui était environ de 8,5), a été ajusté avec quelques gouttes d'acide sulfurique.
- La réaction a ensuite été lancée dans chacun des erlenmeyers par l'ajout de 1 mL d'eau oxygénée, quantité fixée pour obtenir les rapports molaires choisis.
- Les erlenmeyers ont été tenus à l'abri de la lumière, et sont restés ouverts pour éviter toute explosion due à une accumulation de gaz.
- Des prélèvements ont été effectués toutes les 24h pendant 3 jours.
- La réaction, à l'intérieur de chaque erlenmeyer prélevé, a été stoppée avec 1 mL d'une solution de sulfite de sodium à 20%.
- Le mélange a été centrifugé pendant 10 min à 4500 tr/min pour séparer la phase liquide du sol.

VII.1.3. Extraction du naphthalène résiduel du sol

Une fois, que le sol est séparée de la solution aqueuse, le naphthalène résiduel est extrait du sol par deux extractions successives à l'aide d'un solvant approprié (le dichlorométhane) comme suit :

- 2 g de sol traité ont été pesés puis mis en contact avec 1,5 g de sulfate de sodium pour être asséchés.
- Le sol sec subit une première extraction en étant mis en contact avec 12 mL de dichlorométhane pendant 10 min dans une cuve à ultra-sons. Le surnageant est alors filtré et récupéré pour être conservé dans un tube à l'abri de la lumière.
- Le sol subit ensuite une deuxième extraction avec 6 mL de dichlorométhane pendant 10 min dans la même cuve à ultra-sons, puis le surnageant est récupéré de la même façon et mélangé au premier extrait pour être analysé.

VII.2. Analyses des échantillons de sol

Après extraction, chaque échantillon a été analysé par HPLC et le pic obtenu sur chaque chromatogramme a été intégré (Figure VII.1). L'aire du pic a ensuite été reportée sur la courbe d'étalonnage (Figure V.7) pour déterminer la quantité de naphthalène contenue dans l'extrait. Cette quantité correspond alors à la quantité résiduelle dans le sol après traitement.

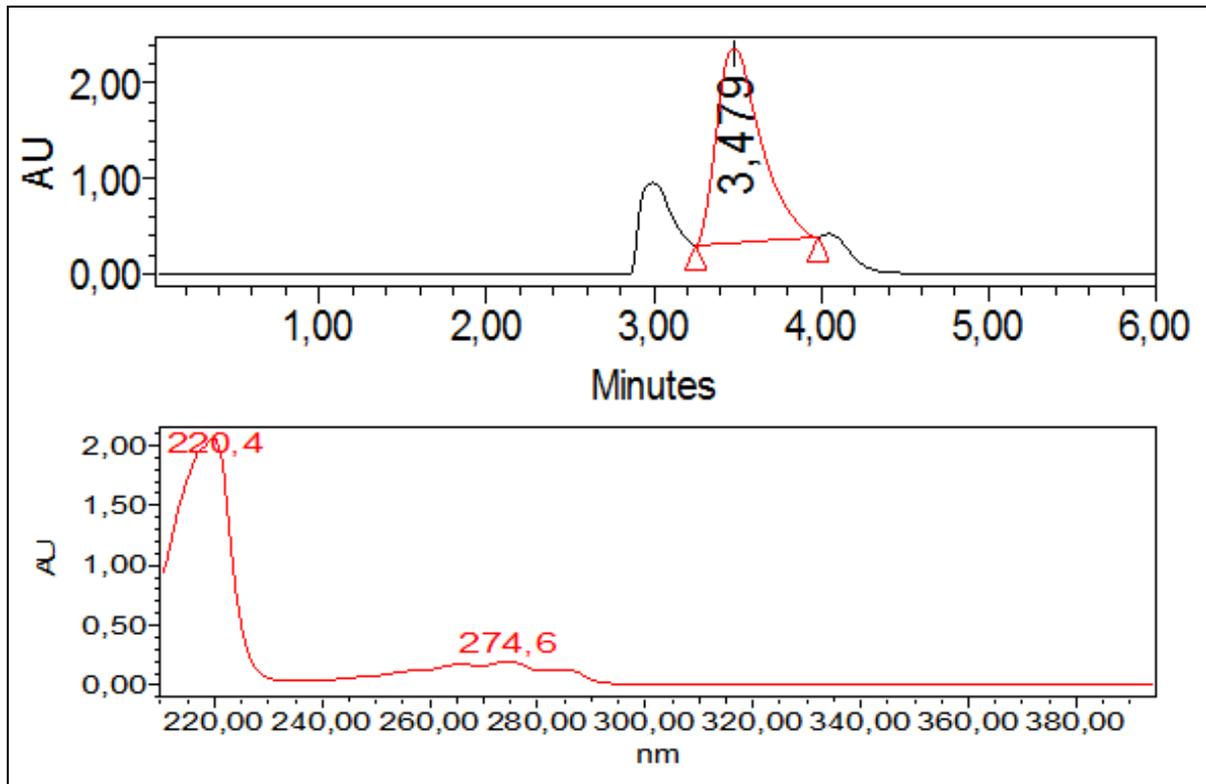


Figure VII.1 : Exemple de chromatogramme et de spectre pour un échantillon de sol traité.

VII.3. Rendement de décontamination par Fenton-like

Des essais de traitement de sol par la méthode de Fenton-like ont été réalisés pour dépolluer le sol en éliminant le naphthalène. Des mesures ont été faites à des intervalles de temps réguliers (24 ; 48 et 72h) pour déterminer la quantité résiduelle de naphthalène dans le sol après traitement.

Connaissant la quantité de naphthalène mise au départ pour polluer le sol, et ayant la quantité résiduelle, il est possible de calculer un rendement de décontamination (R) par la relation suivante :

$$R = \frac{q_0 - q}{q_0} \cdot 100 \quad (\text{VII.1})$$

Avec :

q_0 : quantité initiale de naphthalène dans le sol avant traitement ; $q_0 = 6 \text{ mg/g}$ de sol,

q : quantité résiduelle de naphthalène dans le sol après traitement (mg/g),

R : rendement de décontamination (%).

VII.3.1. Influence du temps sur le rendement

Afin de suivre l'évolution du rendement en fonction du temps, nous avons procédé à un essai de traitement pour une masse de fer de 1,3671 g, ce qui correspond à un rapport molaire $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$ de 400/1. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau VII.1.

Tableau VII.1 : Variation du rendement en fonction du temps.

Temps (h)	24	48	72
Rendement (%)	93,56	94,77	94,09

Nous pouvons remarquer que les rendements de décontamination sont élevés, et que plus de 93% du naphthalène, initialement dans le sol, sont éliminés au bout de 24h. Au-delà de 24, les rendements évoluent très peu.

Ce rendement, de décontamination par oxydation avancée, mesuré est proche des résultats publiés par Nam et al. (2001). Ces auteurs, lors de leur étude, ont constaté que les quantités de HAP (le fluorène, le phénanthrène et le naphthalène) présents dans le sol sont réduites de plus de 90%. Ces HAP, composés de deux ou trois cycles aromatiques, constituent ainsi les HAP les plus facilement dégradables par Fenton.

VII.3.2. Influence du rapport $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$ sur le rendement

D'après la littérature, le rapport $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$ a une influence sur l'efficacité de la décontamination des sols par la méthode Fenton (Lu et al., 2010 ; Yap et al., 2011). Nous avons réalisé des essais à différentes teneurs en fer afin d'optimiser ce rapport. Pour choisir les valeurs à considérer, nous nous sommes basés sur l'étude de Lu et al. (2010) dans laquelle des essais de décontamination ont été effectués en faisant varier le rapport de 100/1 à 400/1, et où un optimum a été observé pour 300/1. Le Tableau VII.2 présente les différentes masses de fer que nous avons utilisées.

Tableau VII.2 : Masses de fer et rapports molaires $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$ pour les essais Fenton.

Rapport $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$	Sans fer	100/1	200/1	300/1	400/1
masse de fer (g)	0	5,4684	2,7342	1,8229	1,3671

PARTIE B

Chapitre VII: Décontamination du sol par voie d'oxydation avancée

Les essais Fenton ont été réalisés dans les mêmes conditions que précédemment, et la réaction est arrêtée au bout de 24h (temps suffisant pour dégrader la plus grande partie du naphtalène). Le naphtalène resté dans le sol après décontamination est extrait puis analysé par HPLC. Les résultats obtenus sont présentés dans l'histogramme ci-dessous (Figure VII.2).

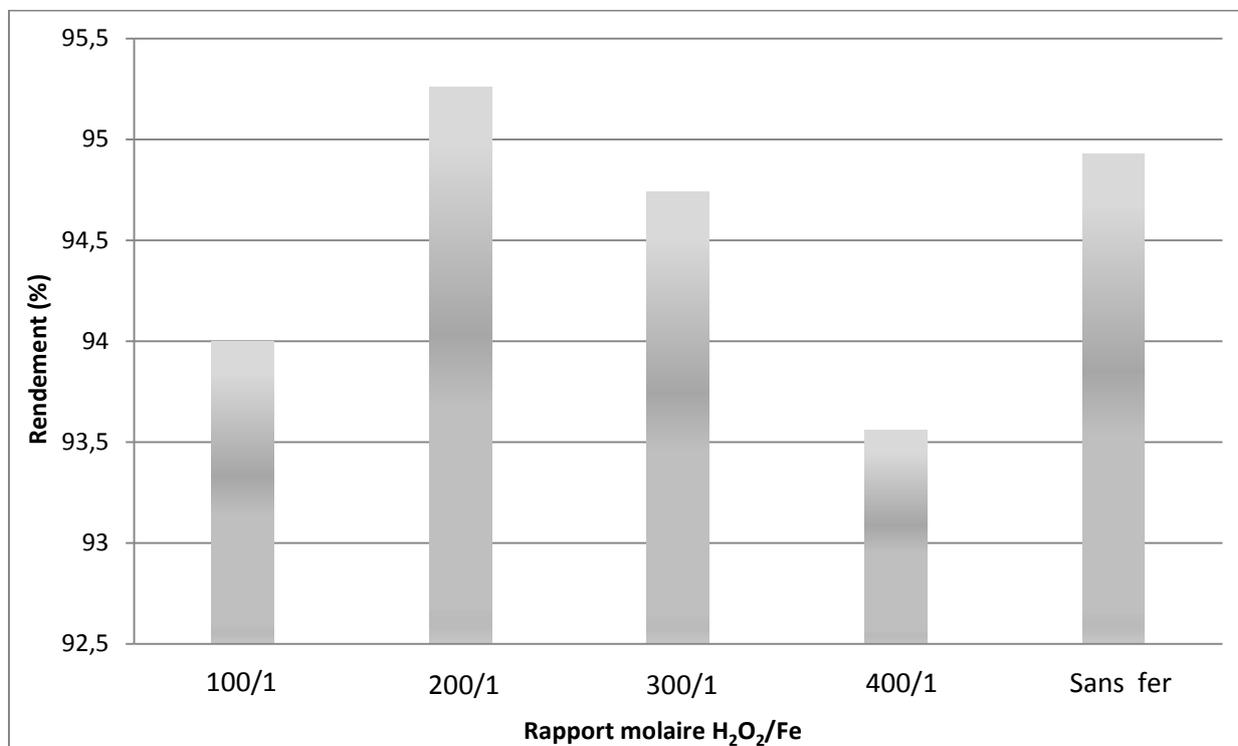


Figure VII.2 : Variation du rendement en fonction du rapport molaire H_2O_2/Fe .

Ces résultats montrent que le traitement Fenton donne des rendements élevés qui dépassent les 93% au bout de 24h seulement et quel que soit le rapport molaire choisi.

Par ailleurs, il est possible de constater que le rapport 200/1 est celui pour lequel nous obtenons le plus grand rendement de décontamination, et constitue ainsi le rapport molaire optimal dans les conditions de réaction que nous avons choisies.

Enfin, notons que le rendement obtenu sans ajout de fer est lui aussi élevé, ce qui indique non seulement la présence de fer dans notre sol, mais aussi que cette quantité de fer suffit, à elle seule, à éliminer près de 95% du naphtalène mis dans le sol.

VII.3.3. Influence du pH sur le rendement

Au cours des essais précédents, nous avons remarqué que le pH augmentait légèrement avec le temps. Pour cela, nous l'avons ajusté (à 6,5) par l'ajout régulier de quelques gouttes de H_2SO_4 . Les rendements de décontamination sont comparés à ceux obtenus précédemment sans ajustement de pH (Figure VII.3).

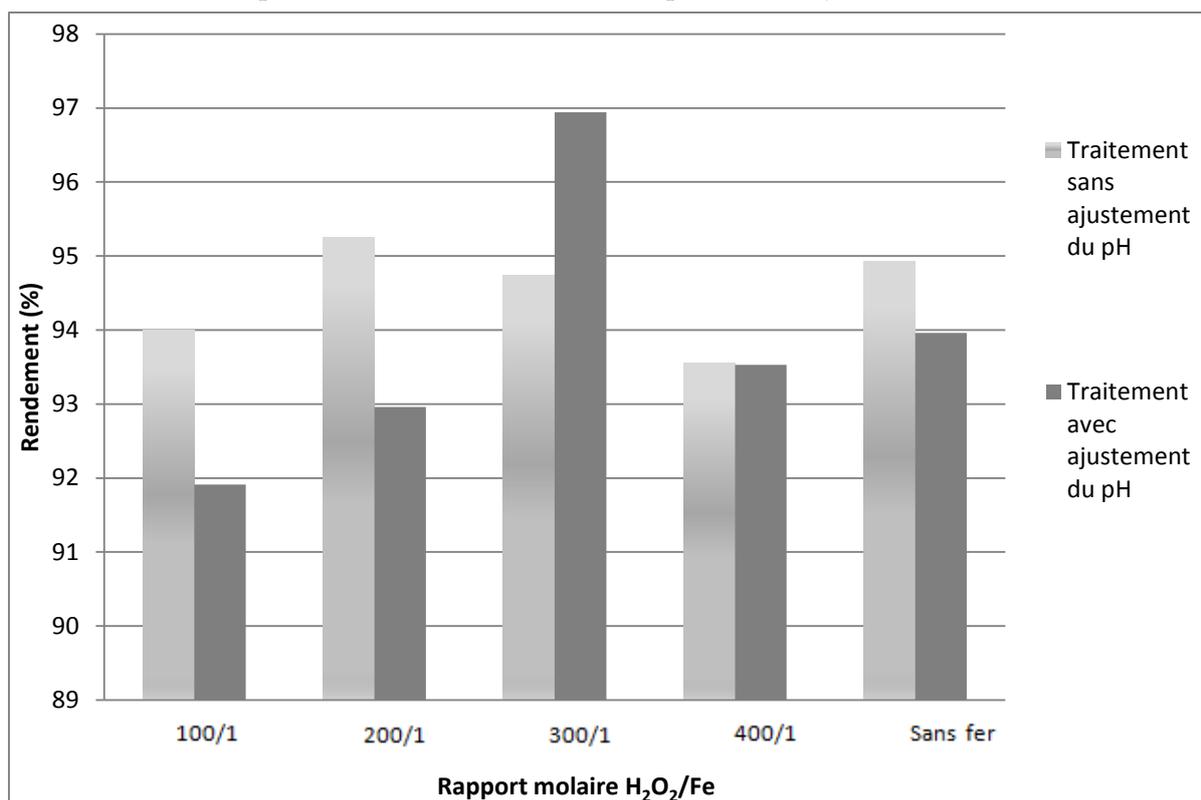


Figure VII.3 : Influence du pH sur le traitement par Fenton-like.

En ajustant le pH, le rendement de décontamination le plus faible (91,9%) est observé pour un rapport de 100/1. Ce rendement augmente avec le rapport molaire H₂O₂/Fe pour atteindre un maximum (96,9%) pour 300/1. Pour des rapports supérieurs à 300/1, le rendement diminue avec la masse de fer.

Pour les rapports molaires considérés, l'ajustement du pH permet d'obtenir des rendements légèrement inférieurs ou égaux à ceux obtenus sans ajustement. Sauf le rapport 300/1, pour lequel nous observons une augmentation du rendement lorsque le pH est ajusté.

Ainsi, en se plaçant dans un rapport molaire de 300/1, nous pouvons dire que l'ajustement du pH permet d'améliorer le rendement de décontamination tout en diminuant la consommation de fer pour la réaction Fenton.

La décontamination par Fenton-like est faisable pour un sol pollué par le naphthalène, et elle s'avère même très efficace avec des rendements dépassant les 93%. Cette étude a permis de valider le protocole choisi, et d'identifier deux paramètres pouvant influencer l'efficacité de la décontamination du sol par Fenton-like, à savoir, le rapport molaire H₂O₂/Fe et le pH.

Présents dans de nombreuses sources de pollution (déchets d'usines, transports, déversements accidentels,...etc.), les HAP, considérés comme mutagènes et cancérigènes, ont une tendance à migrer au sein du sol et à s'y fixer. A cet effet, le principal objectif de ce travail était de connaître le comportement de ces composés organiques dans le sol afin de mieux comprendre les risques encourus et la nécessité de mettre au point des techniques efficaces de traitement.

Pour l'étude expérimentale du phénomène de pollution, nous avons opté pour un polluant modèle de la famille des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques : le naphthalène. Après une caractérisation physico-chimique du sol choisi, des essais d'adsorption de naphthalène sur le sol ont été réalisés à l'échelle laboratoire. Ces essais ont permis une meilleure connaissance du phénomène de rétention ce polluant sur le sol.

En effet, les résultats obtenus ont montré que, du fait du caractère hydrophobe du naphthalène, son adsorption sur le sol était possible. L'application des modèles de cinétiques et d'isothermes à nos résultats expérimentaux a ensuite montré que cette adsorption était relativement rapide, qu'elle suivait une cinétique de pseudo-second ordre, et qu'elle était bien décrite, dans des conditions isothermes, par le modèle empirique de Langmuir.

Par ailleurs, nous avons constaté que des paramètres tels que le temps de contact, la concentration initiale en polluant, la granulométrie du sol, et la teneur en matière organique du sol pouvaient influencer le déroulement de ce phénomène. Ainsi, notre étude, qui s'inscrivait dans une démarche d'évaluation du danger, a permis de mettre en exergue la réelle menace que représentent les HAP pour les écosystèmes de l'environnement.

Une fois le risque de pollution du sol par le naphthalène mis en évidence, l'étude d'une technique de traitement du sol été entreprise à l'échelle laboratoire. A cet effet, un sol artificiellement pollué par du naphthalène a été traité par Fenton-like. Les résultats obtenus indiquent qu'une telle méthode s'avère efficace pour la dégradation de HAP légers tels que le naphthalène et ce, avec des rendements de décontamination qui peuvent dépasser les 93%. Toutefois, ces rendements peuvent varier avec certains facteurs tels que le pH du milieu et le rapport H_2O_2/Fe .

De cette étude, nous pouvons donc conclure que les perspectives en matière de traitement des sols contaminés par les HAP sont très prometteuses. En effet, vu les risques auxquels est exposé le sol, il serait intéressant de développer d'avantage le protocole Fenton-like en essayant de mieux maîtriser le phénomène et les paramètres qui l'influencent. Il serait

également intéressant d'étendre son application à des HAP plus lourds avec plus de deux cycles aromatiques ou encore à des pollutions plus complexes telles que les mélanges de HAP et les fractions pétrolières.

Abismail M. Bioremédiation d'un sol pollué par le gasoil en réacteur triphasique. Thèse de magister. Sciences et techniques de l'environnement. Alger : Ecole Nationale Polytechnique, 2011, 94p.

AFNOR Qualité des sols. Méthodes d'analyse. Recueil de normes françaises 3ème édition, 1996, 534p.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 1995.

Allal A., Cherabi M.A. Pollution des sols par les hydrocarbures : cas du naphthalène. Projet de Fin d'Etudes. Génie Chimique. Alger : Ecole Nationale Polytechnique, 2012, 101p.

Amellal N., Portal J.M., Vogel T., Berthelin J. Distribution and location of polycyclic aromatic hydrocarbons and PAH-degrading bacteria within polluted soil aggregates. 2001. Biodegradation 12, pp49-57.

Aoudj A. Remédiation d'un sol pollué par du gasoil par biostimulation et injection d'oxydants. Thèse d'ingénieur. Alger, Ecole National Polytechnique, 2012.

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

Ballerini D. Traitements biologiques des sols. Techniques de l'Ingénieur, référence j3981, vol G2, 1999.

Bayard R. Étude de l'adsorption/désorption de polluants organiques dans les sols. Approche méthodologique et application au pentachlorophénol et aux hydrocarbures aromatiques polycycliques. Thèse de doctorat. Lyon : Institut National Des Sciences Appliquées De Lyon, 1997, 242p.

Bergue J.M., Merienne D. La pollution des sols par les hydrocarbures. Bulletin liaison Laboratoire P. et Ch. Référence 3141. Rouen, 1986, 10p.

Bisson M., Houeix N. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. INERIS, 2011.

Blumer M. Polycyclic Aromatic Compounds in nature. Scientific American 234, 1976, pp34-45.

Bocard C. Marées noires et sols pollués par des hydrocarbures : enjeux environnementaux et traitement des pollutions. Technip, 2006, 297p.

Boffeta P., Rotthman N., Shuker D.E.G. et al. Application of Biomarkers in Cancer Epidemiology. IARC Scientific Publications, 1997.

Bogan B.W., Sullivan W.R. Physicochemical soil affecting sequestration and mycobacterial biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. Chemosphere 52, 2003, pp1717-1726.

Bonnard N., Jargot D., Lafon D., Miraval S. et Schneider O. Fiche toxicologique. INRS. Référence FT 204, 2007.

Bour C. Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques Guide méthodologique. N°66244-DESP-R01. INERIS, 2005, 85p.

Brady N.C., Weil R.R. The Nature and Properties of Soils. Prentice Hall, 2008.

- Brignon J. M. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France, INERIS, 2006.
- Brignon J.M. et Soleille S. Données technico-économiques sur les substances chimiques. INERIS, 2006.
- Burgot G., Burgot J.L. Méthodes instrumentales d'analyse chimique et applications, Méthodes chromatographiques, électrophorèses et méthodes spectrales. Lavoisier. Paris, 2006, pp209-247.
- Calvet R. Adsorption of Organic Chemicals in Soils. Environmental Health Perspectives. Vol 83. 1989.
- Calvet, R. Le sol propriétés et fonctions, Tome 1 : Constitution et structure, phénomènes aux interfaces, France agricole, Dunod, 2003.
- Chaplain V., Mougin C., Gaillardon P. Le traitement biologique des sols pollués par des composés organiques l'intérêt des champignons filamenteux. Courrier de l'Environnement de l'INRA n° 28, 1996.
- Chitour C.E. Physico-chimie des surfaces : Les interfaces gaz-solide et liquide-solide. Vol 2. Office des publications universitaires, Alger, 1992.
- Chossat J.C. La mesure de la conductivité hydraulique. Lavoisier, Paris, 2005.
- Conte P., Zena A., Pilidis G., Piccolo A. Increased retention of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil induced by soil treatment with humic substances. Environ Poll. 112, 2001, pp 27-31.
- Costes J-M., Druelle V. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'environnement : la réhabilitation des anciens sites industriels, 1997, vol 52. n°4, pp.425- 440.
- Croze V., Simmonot M.O., Procédés de traitement physiques et chimiques des sols pollués. Technique de l'ingénieur, Référence J3981, 2008.
- Dabestani R., Ivanov I.A. Compilation of physical, spectroscopic and photophysical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons. Photochemistry and photobiology, 1999, pp10-34.
- Dean J.A. Lange's handbook of chemistry Fourteenth edition. McGraw-Hill, New York, 1992.
- Doornaert B., Pichard A. Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) Evaluation de la relation dose-réponse pour effets cancérogènes : Approche substance par substance (facteurs d'équivalence toxique-FET) et approche par mélange. Rapport Final, n°03DR177, INERIS, 2003, 64p.
- Dubé P.A. Bulletin d'information toxicologique. Institut national de santé publique du Québec, Toxicologie clinique et Centre antipoison du Québec. Vol 28, N°3, 2012.
- Duchaufour P. Introduction à la science du sol : Sol, végétation, environnement, L'abrégé de pédologie, Paris, 2001.
- Dutheil C. Dépollution des sols par extraction sous pression réduite : étude de quelques paramètres. Thèse de doctorat. Sciences et Techniques du Déchet. Lyon : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2003, 243p.
- Ecknig W., Obst R. Influence of soil properties on migration of poly-aromatic hydrocarbons (PAH) and visualization, 2001.

Flotron V., Delteil C., Padellec Y., Camel V. Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbon from soil, sludge and sediment samples using the Fenton's reagent process. 2005. *Chemosphere* 59, pp1427-1437.

Gan, S. V. et Ng H.K. Current status and prospects of Fenton oxidation for the decontamination of persistent organic pollutants (POPs) in soils, *Chemical Engineering Journal* 213, 2012, pp 295–317.

Gidda T.S. Mass transfer processes in the soil vapour extraction of gasoline from unsaturated soils. Thèse de doctorat. Université de Guelph, 2003, 463p.

Giles C.H., Smith D. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. *Journal of Colloid and Interface Science* 47. 1974, pp755-765.

Girard M.C, Jabiol B., Schwartz C. Etude des sols : Description, cartographie, utilisation. Dunod, Paris, 2011.

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

Gobat J.M., Aragno M., Matthey W. *Le sol vivant : Bases de pédologie- Biologie des sols*, Ed. Presses polytechniques et universitaires romandes, Suisse, 2009.

Gosselin C. Extraction de produits aromatiques des goudrons de houille. *Techniques de l'ingénieur*, Référence J5925, 2000.

Herbes S. E. Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons between dissolved and particulates phase in natural waters. *Water Resources*, 1977, pp 493-600.

Hu Y.S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. Vol 59, N°1. *Scientometrics*, Budapest, 2004, pp171-177.

IARC : International Agency for Research on Cancer, 2002.

ISO 3310. Tamis de contrôle. Exigence techniques et vérifications. Partie 1 : Tamis de contrôle en tissus métallique.

ISO 11256. Méthode chimiques et caractéristiques du sol. Détermination de la conductivité électrique spécifique, 1994, p4.

Jeannot R., Lemiére B., Chiron S., Augustin F., Darmendrail D. Guide méthodologique pour l'analyse des sols pollués. Documents du BRGM 298, Editions BRGM, 2001.

Jonsson S, Persson Y., Frankki S., Lundstect S., Bacel B.V., Haglund P., Tysklind M. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) in contaminated soils by Fenton's reagent : a multivariate evaluation of the importance of soil characteristics and PAH properties. 2007. *J.Hazard, Mater*, 149, pp86-96.

Jouannin F. Etude de la mobilité des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) contenus dans le sol industriel pollué. Thèse de doctorat. Lyon : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2004.

Kanel S.R., Neppolian B., Choi H., Yang J.W. Heterogeneous catalytic oxidation of phenanthrene by hydrogen peroxide in soil slurry : kinetic, mechanism, and implication. *Soil Sediment Contam.* 2003. 12 (1), pp101-117.

- Khan F.I., Husain T., Hejazi R. An overview and analysis of site remediation technologies. *Journal of Environmental Management*, 2004.
- Koller E. Aide-mémoire Génie chimique. Dunod, Paris, 2009, ISBN 978-2-10-054845-3.636p.
- Kottler B.D., Alexander M., Relationship of properties of polycyclic aromatic hydrocarbons to sequestration in soil. *Environ Poll* 113, 2001, pp293-298.
- Kulik N., Goi A., Trapido M., Tuhkanen T. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by combined chemical pre-oxidation and bioremediation in creosote contaminated soil. *J. Environ. Manage*, 78, 382-391.
- Larsen J C., Larsen P B. Chemical carcinogens. In: R E. Hester, R M. Harrison, J C. Larsen et P B. Larsen. *AIR pollution and Health, Issues in Environmental Science and Technology*, 1998, pp33-56.
- Lecomte P., Les sites pollués : Traitement des sols et des eaux souterraines. *Technique & Documentation*, Paris, 1995.
- Lin S.S., Gurol M.D. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanism and implications. *Environ*, 1998. *Sci. Technol*, 32, pp1417-1423.
- Lu M., Zhang Z., Qiao W., Wei X., Guan Y., Ma Q., Guan Y. Remediation of petroleum-contaminated soil after composting by sequential treatment with Fenton-like oxidation and biodegradation. *Bioresource Technology*, 2010. pp2106-2113.
- Lutz S. Evaluation du risque de transfert des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques du sol vers le lait chez le ruminant laitier. Thèse de doctorat. Sciences agronomiques. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006, 184p.
- Mackay D., Shiu W. Y., Ma K. Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. Vol I. Lewis Publishers. Chelsea, 1992, 697p.
- Malikova P., Hajdukova J., Nezvalova L. Oxidation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Fenton Reaction. *GeoScience Engineering*. Vol LV, N°4, 2009, ISSN 1802-5420. pp23-28.
- Marmoud A. Cours de la physique du sol : Généralités. Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, Janvier 2006.
- Marschner B. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and polychlorinated biphenyls (PCB) in soil. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 1999, 162p.
- Mathieu C. Analyses physico-chimique des sols. Lavoisier, Paris, 2003.
- Mathieu C., Pieltain F. Analyse chimique des sols : Méthodes choisies. TEC & DOC, Paris, 2003.
- Michel J. Transport d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et de métaux dans les sols non saturés. Thèse de doctorat. Génie des Procédés et des Produits. Nancy : Institut National Polytechnique de Lorraine, 2009, 256p.
- Mirsal I.A. *Soil Pollution: Origin, Monitoring & Remediation*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 2008.
- Nam K., Rodriguez W., Kukor J.J. Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by biodegradation combined with a modified Fenton reaction. *Chemosphere*, 2001, pp11-20.
- NF P 94-056. Analyse granulométrique. Méthode par tamisage à sec après lavage, AFNOR 1996.

- NF P 94-057. Analyse granulométrique. Méthode par tamisage à sec après lavage, AFNOR 1996.
- NF T 51-063. Méthode de détermination de la masse volumique des produits à l'état solide à l'exclusion des produits alvéolaires, AFNOR, 1971.
- Nielsen T., Jorgensen H. E., Larsen J. C., Poulsen M. Citu air pollution of polycyclic aromatic hydrocarbons and other mutagens: occurrence, source and health effect. *Science of Total environment*, 1996, pp41-49.
- OCDE. Lignes Directrices de l'OCDE pour les Essais de Produits Chimiques. Adsorption/Desorption. 1993, Vol. 1, n°106, 24 p.
- Parlanti E. Utilisation d'hydrocarbures comme facteur d'origine et d'évolution de la matière organique sédimentaire en milieux marin. Etude du golfe de Lion et du golfe de Gascogne (Programme Ecomarge). Thèse de doctorat. Bordeaux : Université de Bordeaux I, 1990.
- Quenea K. Etude structurale et dynamique des fractions lipidiques et organiques réfractaires de sols d'un chrono séquence forêt/maïs (CESTAS, sud-ouest de la France). Thèse de doctorat. Paris : Paris 6, 2004, p11.
- Rivas F. J. Polycyclic aromatic hydrocarbons sorbed on soils: A short review of chemical oxidation based treatments, *Journal of Hazardous Materials B138*, 2006, pp 234–251.
- Robert M. Le sol : interface dans l'environnement ressource pour le développement, Paris, 1996.
- Rohmer M., Vandecasteele J.P. Les hydrocarbures naturels dans l'environnement. In : Vandecasteele J-P. *Microbiologie pétrolière vol 1*. Technip, Paris, 2005, pp41-73.
- Rouessac F., Rouessac A. Analyse chimique, Méthodes et techniques instrumentales modernes. Dunod. Paris, 2004, pp141-172.
- Sayen S., Guillon E. Transfert des produits phytosatinaires : du sol à l'eau. *Techniques de l'Ingénieurs*, référence af6820, 2010.
- SGS Multilab, Yvon Gervaise-INTERSOL, 2009.
- Shiaris M. P., Jambard-Sweet D. Polycyclic aromatic hydrocarbon in suficial sediments of Boston Harbour. *Marine Pollution Bulletin*, 1986, pp469-472.
- Situa J. Gleying as an indicator of the water and air regime off the soil. *Soviet SOL Sci.*, N°3, 1967.
- Sun L.M., Meunier F. Adsorption-Aspects théoriques. *Techniques de l'Ingénieur*, référence j2730, 2003.
- USDA. Soil Taxonomy : a Basic System of Soil Classification for Making and Interpreting Soil Surveys. 2nd edition. Soil Conservation Service, Washington, 1999.
- US-EPA. American Environmental Protection Agency, 1986.
- Van Der Velpen B., Minguet T. Traitement physico-chimique : lavage des sols pollués. *Techniques de l'Ingénieur*, référence g2630, 2004.
- Watts R.J., Stanton D.C. Howsawkeng J., Teel A.Z. Mineralisation of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbon in two soils using catalyzed hydrogen peroxide. 2002. *Water Res*, 36, 4283-4292.
- Wauguier J-P. Le raffinage du pétrole première partie, Technip, Paris, 1994.

Weissenfelds W.D., Klewer H.J., Langhoff J. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by soil particles: influence on biodegradation and biotoxicity. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1992, pp689-696.

WHO: World Health Organization, 2003.

Wilson S. C., Jones K.C. Bioremediation of soil contaminated with polynuclear aromatics hydrocarbons (PAHs): a review. *Environmental Pollution*, 1993, pp229-249.

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

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

Zaviska F., Drogui P., Mercier G., Blais J.F. Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des Sciences de l'Eau*. Vol 22, N°4, 2009, pp535-564.