



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

---

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE  
DÉPARTEMENT DU GÉNIE DE L'ENVIRONNEMENT  
LABORATOIRE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE L'ENVIRONNEMENT

## MÉMOIRE DE FIN D'ÉTUDES

Présenté par :

AOUDJ Amin

pour l'obtention du diplôme

d'ingénieur d'état en Génie de l'Environnement

### THÈME

**Remédiation d'un sol pollué par du gasoil  
par biostimulation et injection d'oxydants**

Soutenu le 25 Juin 2012, devant le jury :

Président :	Promotrice :	Examinatrice :	Examinatrice :
Mr. A. CHERGUI	M <sup>lle</sup> J. ARRAR	Mme S. ZEBODJ	M <sup>lle</sup> F.K. KIES
MCA E.N.P	Docteur E.N.P	Docteur E.N.P	Docteur E.N.P

# DÉDICACES

## DÉDICACES

*A la personne la plus chère au monde, à toi ma mère, autant de phrases aussi expressives soient-elles, ne sauraient montrer le degré d'amour et d'affection que j'éprouve pour toi*

*A mon père, qu'il trouve ici l'hommage de ma gratitude qui, si grande qu'elle puisse être, ne sera jamais à la hauteur de son éloquence et son dévouement, aucune dédicace ne saura vous exprimer la profondeur de mes sentiments*

*A mes grands parents, que Dieu leur donne longue vie*

*A mes adorables sœurs : Nadine et Nada*

*A mes frères bien aimés : Mehdi, Walid qui est toujours disponible et le petit Mohamed Réda*

*A la plus belle des tantes, Fatsy*

*A toute ma famille de Skikda et de Béjaia*

*Aux meilleurs amis du monde : Omar, Capello et Dguigue*

*A la dulcinée Djamila*

*A tous les fidèles supporteurs de la JSK là où ils se trouvent, à leur tête la famille Ultras Kabylie Boys*

*A tous mes amis de Mila, Alger, Tizi Ouzou, Béjaia, et Skikda*

*A tous mes amis de la promotion 2010/2011 : Chamssou, Salah, Khaled, Saïd, Bilel, Mohamed, et Tulipa*

*A tous mes camarades de la promotion 2011/2012*

*Mes louanges à **ALLAH** le tout puissant qui m'a aidé et qui m'a donné le courage, la force et la volonté pour réaliser ce modeste travail.*

## REMERCIEMENTS

Le présent travail a été réalisé au sein du laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement, du département de Génie de l'Environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique.

C'est avec un grand plaisir que je tiens à exprimer mes sincères remerciements à ma promotrice M<sup>lle</sup> **J. ARRAR**, Docteur à l'ENP, vous avez été pour moi plus qu'un encadreur, un maître, sans qui ma soif de savoir n'aurait jamais pu être assouvie, vous avez su et pu faire de mon travail l'une de mes expériences les plus enrichissantes, veuillez trouver ici l'expression de mes sentiments de respects, les meilleurs.

Incarnant le florilège des valeurs humaines à mes yeux, Madame **S. ZEBOUJ**, Docteur à l'ENP, je peux maintenant vous dire quelle a été ma joie de vous côtoyer, votre disponibilité tout au long de ces années, vos critiques judicieuses, votre attention inlassable, votre soutien moral et votre vision m'ont toujours guidé, c'est un honneur de vous voir faire partie de mon jury de soutenance, je ne saurais assez vous remercier.

Je tiens à témoigner ici ma respectueuse reconnaissance à Monsieur **A. CHERGUI**, Maître de Conférences Assistant à l'ENP, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail en acceptant d'examiner ce mémoire et de présider ce jury.

Mademoiselle **F. K. KIES**, Docteur à l'ENP, m'a fait l'immense plaisir d'accepter d'examiner ce mémoire et de faire partie de ce jury. Je lui exprime toute ma gratitude et ma reconnaissance.

Je suis reconnaissant à Madame **F. BENTAHAR**, Professeur à l'USTHB et directrice du laboratoire des phénomènes de transfert, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire pour des essais expérimentaux, qui ont contribué grandement à l'aboutissement de ce travail.

J'adresse également de chaleureux remerciements à Madame **Saliha** de l'USTHB, pour son aide précieuse et sa disponibilité sans faille, qu'elle en soit vivement remerciée.

Il m'est agréable de témoigner de mon estime et ma reconnaissance à Madame **A. HELLAL**, Professeur à l'ENP, à M<sup>lle</sup> **D. HANK**, Docteur à l'ENP et à Madame **LAZOUNI**, responsable de la formation au sein du LCTP d'Hussein Dey, pour leur aide qui m'a permis de mener à bien ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à tous le personnel de la bibliothèque en particulier à *Fayza*, ainsi qu'à toutes les personnes qui m'ont soutenu pour que ce travail voie le jour, notamment à Madame **O. HAOUCHINE** pour ses encouragements et ses conseils, à *Hamza*, *Yacine* et *Karim*, j'ai aimé les conversations que j'avais eues avec eux, l'ambiance était très agréable.

Un merci tout particulier à *Tulipa mimi* pour son aide précieuse et qui s'est montré toujours très disponible, ainsi qu'à *Djamila* et *Nacéra*, pour leur soutien indéfectible, merci infiniment.

# SOMMAIRE

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Nomenclature

**Introduction générale**.....1

## **Partie I : Étude bibliographique**

**I.1. Contexte général**.....3

I.1.1. Définition d'un site pollué.....3

I.1.2. Évolution de la problématique des sols pollués.....3

I.1.3. Du problème... à sa résolution.....4

**I.2. Notions de base des sols**.....4

I.2.1. Structure et phases des sols.....4

I.2.2. Biologie des sols.....6

I.2.3. Caractéristiques des sols.....7

I.2.3.1. La texture.....7

I.2.3.2. La masse volumique apparente sèche.....8

I.2.3.3. La porosité.....8

I.2.3.4. L'indice des vides.....9

I.2.3.5. La capacité de rétention d'eau.....9

I.2.3.6. La couleur.....9

I.2.3.7. La capacité d'échange cationique (CEC).....9

I.2.3.8. Le pH.....9

I.2.3.9. Le potentiel d'oxydoréduction.....9

<b>I.3. Pollution et dépollution des sols</b> .....	9
I.3.1. Polluants des sols.....	9
I.3.2. Hydrocarbures.....	11
I.3.2.1. Biodégradation des Hydrocarbures.....	11
I.3.2.1.1. Dégradation par les bactéries.....	11
I.3.2.1.2. Dégradation par les champignons.....	12
I.3.2.1.3. Dégradation par les algues.....	12
I.3.2.1.4. Dégradation des hydrocarbures en conditions anaérobies.....	12
I.3.2.2. Paramètres contrôlant la biodégradation.....	13
I.3.2.2.1. Température.....	13
I.3.2.2.2. pH.....	13
I.3.2.2.3. Humidité.....	14
I.3.2.2.4. Nutriments.....	14
I.3.2.2.5. Biodisponibilité des hydrocarbures.....	15
I.3.2.2.6. Dégradabilité des hydrocarbures.....	15
I.3.2.2.7. Nature et teneur des matières organiques.....	16
I.3.2.2.8. Nature, structure et texture du sol.....	16
I.3.3. Biodégradation du gasoil.....	16
I.3.4. Techniques de dépollution des sols contaminés.....	17
I.3.4.1. Méthodes physico-chimiques.....	17
I.3.4.2. Méthodes biologiques : Bioremédiation.....	18
I.3.4.2.1. Atténuation naturelle.....	18
I.3.4.2.2. Biostimulation.....	18
I.3.4.2.3. Bioaugmentation.....	18
I.3.4.3. Phytoremédiation.....	20
<b>I.4. Procédés d'oxydation avancée (POA)</b> .....	20
I.4.1. Introduction.....	20
I.4.2. Présentation des POA.....	21
I.4.3. Réactivité des radicaux hydroxyles.....	22
I.4.4. Mécanismes d'oxydation par le radical hydroxyle.....	22
I.4.5. Procédés Fenton.....	23
I.4.5.1. Historique.....	23

I.4.5.2. Les réactifs de la réaction Fenton.....	23
I.4.5.3. Mécanisme de décomposition de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> par Fe <sup>2+</sup> ou Fe <sup>3+</sup> en solution aqueuse.....	24
I.4.5.4. Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton.....	26
i. Effet de la concentration des réactifs-rapport [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]/[Fe <sup>2+</sup> ].....	26
ii. Effet de pH.....	27
iii. Effet de la température.....	27
iv. Effet d'oxygène.....	27
I.4.6. Procédé Fenton et dépollution des sols contaminés.....	27

## **Partie II : Matériel et méthodes**

<b>II.1. Dispositif expérimental.....</b>	<b>29</b>
<b>II.2. Etude du sol.....</b>	<b>30</b>
II.2.1. Caractéristiques physico-chimiques du sol.....	30
II.2.1.1. Analyse granulométrique.....	30
II.2.1.2. pH .....	30
II.2.1.3. Conductivité.....	30
II.2.1.4. Humidité.....	30
II.2.1.5. Matière organique totale.....	31
II.2.1.6. Carbone organique.....	31
II.2.1.7. Masse volumique.....	32
II.2.1.8. Perméabilité.....	33
II.2.1.9. Nutriments.....	33
II.2.1.9.1. Nitrites.....	34
II.2.1.9.2. Nitrates.....	34
II.2.1.9.3. Azote ammoniacal.....	34

II.2.1.9.4. Phosphore.....	34
II.2.2. Caractéristiques bactériologiques du sol.....	35
II.2.2.1. Méthode de dilution.....	35
❖ Préparation des échantillons.....	35
❖ Ensemencement sur boîtes de Pétri.....	35
II.2.2.2. Méthode gravimétrique.....	35
II.2.3. Hydrocarbures du sol.....	36
II.2.3.1. Extraction des hydrocarbures.....	36
II.2.3.2. Densité du gasoil.....	36
II.2.3.3. Demande chimique en oxygène.....	36
II.2.3.4. Demande biologique en oxygène.....	36
II.2.4. Débit d'air.....	37

### **Partie III : Résultats et discussion**

<b>III.1. Caractéristiques physico-chimiques du sol.....</b>	<b>39</b>
<b>III.2. Pollution du sol.....</b>	<b>41</b>
<b>III.3. Traitement du sol.....</b>	<b>41</b>
III.3.1. Vérification du pH.....	41
III.3.2. Dégradation du gasoil dans des colonnes de sol gaz solide.....	42
III.3.2.1. Matière sèche $m_s$ .....	44
III.3.2.2. Enlèvement du gasoil.....	44
III.3.2.2.1. Hydrocarbures totaux du gasoil.....	44
III.3.2.2.2. Demande chimique en oxygène.....	47
III.3.3. Dégradation du gasoil dans des microcosmes gaz solide liquide.....	47

**III.4. Cinétique de dégradation du gasoil.....49**

**III.5. Optimisation du rapport optimal des réactifs du procédé Fenton.....51**

**Conclusion générale.....54**

**Références bibliographiques**

**Annexes**

**Résumé**



# Liste des abréviations

POA : Procédés d'oxydation avancée.

ADEME : Agence Française pour le Développement et la Maîtrise de l'Energie.

CEC : Capacité d'échange cationique.

HAP : Hydrocarbures aromatiques polycycliques

PCP : Pentachlorophenol.

COV : Composés organiques volatiles.

EPA : Agence pour la Protection de l'Environnement.

DBO : Demande biologique en oxygène.

DCO : Demande chimique en oxygène.

TPH : Hydrocarbures totaux.

# Liste des figures

<b>Figure I.1 :</b> Composition typique d'un sol en zone comportant des végétaux.....	5
<b>Figure I.2 : a)</b> Importance relative de la biomasse végétale, animale, microbienne et de la matière organique morte.....	7
<b>Figure I.2 : b)</b> Importance relative de la biomasse d'une couche de 20 cm de sol contenant une biomasse de 12000 Kg/ha.....	7
<b>Figure I.3 :</b> Les différentes voies de dégradation microbienne des HAP d'après Cerniglia (1992).....	13
<b>Figure I.4 :</b> Génotoxicité de certains HAP en fonction de leur masse moléculaire (d'après Cerniglia, 1992).....	16
<b>Figure I.5 :</b> Nombre de travaux publiés sur les Procédés d'Oxydation Avancée depuis 1989.....	22
<b>Figure I.6 :</b> Mécanisme de réaction de Fenton proposé par Kremer (1999).....	25
<b>Figure II.1 :</b> Schéma d'un bioréacteur aéré.....	30
<b>Figure II.2 :</b> Aperçu de l'appareil de mesure de la DBO.....	38
<b>Figure III.1 :</b> Dispositif expérimental avec les différents systèmes utilisés.....	43
<b>Figure III.2 :</b> Evolution de la matière sèche en fonction du temps pour les différents systèmes étudiés.....	44
<b>Figure III.3 :</b> Evolution des TPH en fonction du temps pour les différents systèmes étudiés.....	45
<b>Figure III.4 :</b> Rendement d'élimination du gasoil au cours du temps pour les différents systèmes étudiés.....	46
<b>Figure III.5 :</b> Evolution de la demande chimique en oxygène au cours du temps pour les différents systèmes étudiés.....	47
<b>Figure III.6 :</b> Evolution temporelle de la DBO pour les différents systèmes étudiés.....	48

<b>Figure III.7</b> : Cinétique de dégradation du premier ordre pour les différents systèmes étudiés.....	50
<b>Figure III.8</b> : Cinétique de dégradation de second ordre pour les différents systèmes étudiés.....	50
<b>Figure III.9</b> : Optimisation du rapport $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ et son influence sur l'efficacité du procédé Fenton.....	52

# Liste des tableaux

<b>Tableau I.1</b> : Propriétés des sols selon la texture.....	9
<b>Tableau I.2</b> : Toxicité des éléments traces envers les animaux et les végétaux.....	11
<b>Tableau I.3</b> : Comparaison des méthodes de dépollution physico-chimiques et biologiques pour la remédiation de sols pollués.....	20
<b>Tableau I.4</b> : Mécanisme réactionnel et constantes de décomposition de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> catalysée par Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup> .....	26
<b>Tableau III.1</b> : Caractéristiques physico-chimiques du sol étudié.....	40
<b>Tableau III.2</b> : Gamme des valeurs de pH pour les différents rapports H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe utilisés.....	42
<b>Tableau III.3</b> : Les différents systèmes utilisés.....	43
<b>Tableau III.4</b> : Constantes cinétiques d'enlèvement du gasoil.....	51

# Nomenclature

## Lettres latines

Hu : Taux d'humidité (kg d'eau/kg de matière humide).....(%)

MO : Matière organique (kg de MO/kg de solide)..... (%)

CO : Carbone organique.....(%)

Q : Débit d'air de la pompe.....(mL/s)

$d_p$  : Diamètre moyen des particules.....( $\mu\text{m}$ )

$U_{mf}$  : Vitesse minimale de fluidisation.....(cm/s)

C : Différentes concentrations de la gamme étalon de la courbe d'étalonnage...(mg/L)

$k_1$  : Constante de la vitesse d'enlèvement du gasoil 1<sup>er</sup> ordre.....( $\text{j}^{-1}$ )

$k_2$  : Constante de la vitesse d'enlèvement du gasoil 2<sup>er</sup> ordre.....(kg/g.j)

T : Température.....( $^{\circ}\text{C}$ )

t : Temps.....(s,j)

[TPH] : Concentration résiduelle du gasoil.....(g/kg)

[TPH]<sub>0</sub> : Concentration initiale du gasoil.....(g/kg)

X' : Volume de la solution de Mohr utilisé pour doser l'échantillon de sol.....(mL)

Y : Volume de la solution de sel de Mohr utilisé pour le dosage du témoin.....(mL)

## Lettres grecques

$\varepsilon$  : Porosité du solide.

$\rho_s$  : Masse volumique du solide.....(g/  $\text{cm}^3$ )

$\rho_g$  : Masse volumique du gasoil.....(g/  $\text{cm}^3$ )

$\beta$  : Perméabilité du solide.....(cm/s)

$\lambda$  : Longueur d'onde.....(nm)

# INTRODUCTION GÉNÉRALE



*« Mets toi debout tu verras, mets toi en marche tu rapporteras, reste assis il y'a rien »*

*« Les conditions essentielles pour réussir, sont la patience et la certitude du succès »*

Issu d'interactions complexes entre le climat, la géologie, la végétation, l'activité biologique, le temps et l'utilisation des terres, le sol est une ressource non renouvelable. Alors que les processus de formation et de régénération des sols sont extrêmement lents (plusieurs milliers d'années), certaines activités humaines peuvent dégrader les sols en quelques années ou décennies. Parmi les menaces les plus préoccupantes, on peut citer l'érosion, l'imperméabilisation, la salinisation, la pollution,...

Qu'elle provienne de sources diffuses et mobiles (retombées atmosphériques, pratiques agricoles...) ou de sources clairement confinées (contamination locale ou ponctuelle liée à un site industriel, à un dépôt d'un déchet...), la pollution du sol peut avoir des impacts néfastes sur la santé humaine et l'environnement, notamment par bioaccumulation, par émanations gazeuses et en contaminant les eaux souterraines.

De ce fait, les sites et sols pollués représentent un passif environnemental lourd à gérer. Certains composés tels les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), présentent souvent un caractère cancérigène et/ou mutagène dont les effets peuvent apparaître à long terme. La dépollution des sols constitue ainsi un enjeu majeur et les techniques de dépollution peuvent être de nature physico-chimique, thermique et/ou biologique.

Devant des réglementations de plus en plus strictes en termes de rejets, les filières traditionnelles qui dérivent du traitement des sols pollués, ont dû évoluer avec l'introduction de nouveaux procédés. Dans ce contexte, un nombre important de recherches ont porté sur une nouvelle classe de techniques d'oxydation : les procédés d'oxydation avancée (POA). Ces technologies ont déjà montré leur potentiel dans le traitement de polluants organiques toxiques et "biologiquement récalcitrants".

Le procédé Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ) est parmi les POA les plus répandus, L'usage des réactifs de Fenton pour la remédiation des sols contaminés a reçu récemment une attention augmentée à cause de son habilité à oxyder une large gamme de contaminants. Ce processus

est bien documenté et implique la décomposition du  $H_2O_2$  catalysé par le Fer (II) ou autres éléments de transition qui mènent à la production d'un radical hydroxyle.

L'objectif principal de cette étude est de déterminer la faisabilité et les performances du couplage oxydations avancée et biologique comparée à l'oxydation biologique pour le traitement d'un sol pollué par des hydrocarbures (gasoil). L'influence des réactifs Fenton sur l'activité bactérienne et sur la cinétique de dégradation du gasoil ont été également déterminées.

Le présent mémoire est organisé de la manière suivante :

- Partie I : l'étude bibliographique qui introduit quelques notions essentielles pour la compréhension de la remédiation des sols pollués par les hydrocarbures ainsi que les différents techniques de traitements, en particulier les procédés d'oxydation avancée.
- Partie II : consacrée à description du dispositif expérimental, du matériel et les méthodes de mesure des paramètres étudiés.
- Partie III : consacrée à l'ensemble des résultats obtenus dans le cas du traitement d'un sol pollué par du gasoil dans des bioréacteurs gaz solide sous des conditions aérobies pour différents rapports de réactif Fenton.
- Conclusion et perspectives.



# PARTIE I

Etude Bibliographique

*« Commence par faire ce qui est nécessaire, puis ce qui est possible,  
et subitement, tu te surprendras à réaliser l'impossible. »*

## **I.1. Contexte général**

### **I.1.1. Définition d'un site pollué**

Un site pollué est défini comme étant : “ Un site sur lequel une pollution d'origine industrielle du sol ou du sous sol, est susceptible de provoquer une nuisance ou un risque pérenne pour les personnes ou pour l'environnement. “ [ADEME]. Dans cette définition, le terme “d'origine industrielle“ exclue les anomalies géochimiques naturelles et la pollution diffuse d'origine agricole. Les substances polluantes prises en compte sont liées, soit à des anciens dépôts de déchets industriels ou ménagers, soit à des infiltrations de substances chimiques polluantes. Il faut distinguer les pollutions dites :

- Diffuses ayant pour origine des infiltrations diverses et continues dans le sol conduisant à des accumulations à long terme de substances toxiques ;
- Ponctuelles liées à des déversements accidentels de polluants, des décharges, ou bien des ruptures de canalisations...

Ces deux types de pollutions sont souvent indissociables.

### **I.1.2. Évolution de la problématique des sols pollués**

Les Etats Unis, furent les premiers à avoir fait preuve de rigueur en matière de décontamination des sols d'anciens sites industriels. Les raisons motivant la décontamination des sols sont variées et peuvent être commerciales, immobilières, économiques, et juridiques, ou bien encore par “civisme écologique“ [1]. Les friches abandonnées, précieuses réserves d'espaces, se révèlent être des sites à risques, considérés comme inutilisables et/ou dangereux [2].

Ce problème, posé vers la fin des années 80 en Europe, a conduit à une définition de la politique actuelle de l'Union Européenne en matière d'environnement qui est fondée sur trois principes : le principe de l'action préventive, le principe de rectification à la source, et le principe du pollueur-payeur.

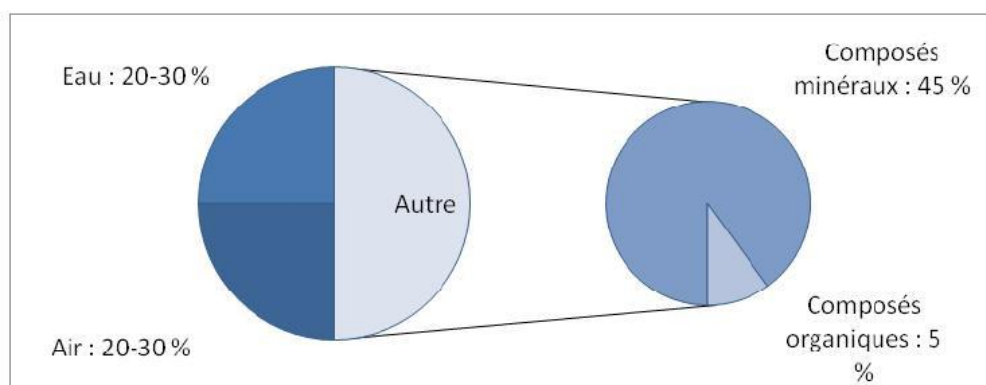
### I.1.3. Du problème... à sa résolution...

Le problème des pollutions de sols est complexe, car chaque pollution du sol est un cas particulier. En outre, vouloir dépolluer systématiquement un sol pour revenir à l'état initial avant la pollution risque parfois d'être illusoire. En revanche, l'idée de dépolluer un sol à des seuils acceptables est intéressante, sous réserve de caractériser cette dernière au moyen de paramètres représentatifs tels que la nature des polluants, leur concentration, la masse de polluants en jeu, la fraction des substances mobilisables en particulier dans l'eau ou dans l'air pour certains types de polluants, la localisation de ces derniers au sein du sol, leur type d'épanchement, de migration, leur dispersion à court, à moyen et à long terme.

## I.2. Notions de base des sols

### I.2.1. Structure et phases des sols

Le sol, scientifiquement dénommé « pédosphère », est la partie supérieure de la lithosphère, c'est-à-dire la couche terrestre supérieure, épaisse d'environ 100 km. Le sol proprement dit possède une épaisseur variable et est compris entre l'air et la roche qui le soutient, il est composé de trois phases : le sol proprement dit, l'eau et l'air. Les sols sont hétérogènes et produits à partir de matières organiques et minérales. La dégradation de la matière organique morte conduit à des composés minéraux via la minéralisation, et d'autre part à la formation d'humus [3]. De manière très générale, un sol situé dans une zone comportant des végétaux possède la composition suivante :



**Figure I.1** : Composition typique d'un sol en zone comportant des végétaux [3].

La fraction minérale du sol se compose essentiellement de silicates mais aussi de cations tels que les ions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , de nitrates et de phosphates capitaux pour les plantes. Les argiles sont des aluminosilicates sous forme de petites particules de grande surface spécifique. Elles forment des couches, qui peuvent gonfler en acceptant des molécules d'eau et peuvent se lier à des cations tels que  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ . Les deux argiles les plus fréquentes sont :

- La kaolinite :  $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$
- La montmorillonite :  $\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$  [3]

La phase solide des sols provient de la transformation de la roche à partir de laquelle ils sont formés. On distingue ainsi les minéraux primaires et les minéraux secondaires, les primaires proviennent de la roche parentale et sont peu ou pas altérés. En revanche les minéraux secondaires, eux, sont soit des minéraux primaires ayant subi des altérations, soit des minéraux résultant d'une précipitation. Les éléments les plus abondants du sol sont l'oxygène, le silicium et le fer [4].

La matière organique est répartie en moyenne entre les éléments C, N, P et S dans un rapport estimatif de 140/10/1,3//1,3. Elle se répartit entre la matière non humique (composés azotés, hydrates de carbone et lipides) et l'humus [4]. Ce dernier est composé de substances humiques (acides humiques, acides fulviques et humines). Ces substances sont des polymères de haut poids moléculaire (2000 à 500000 g/mol) issus d'organismes végétaux et animaux morts. Elles sont de couleur brune ou noire et présentent de nombreux interstices caractérisés par une haute surface spécifique. Ce sont des composés rendus hydrophiles par la présence de fonctions acides ou alcools pouvant former des liaisons hydrogène. La structure moléculaire de l'humus est hétérogène et sa définition n'est pas claire. Elle comporte des fonctions acides, alcools, esters, éthers, imines ainsi que des atomes de chlore en faible quantité sur les noyaux aromatiques. Presque tous les composés organiques présents dans le sol peuvent participer à la synthèse de substances humiques. Enfin, la composition de l'humus fluctue avec le temps et dépend de la variation continue des processus biologiques et non biologiques [3].

Les argiles et l'humus s'associent par des liaisons chimiques pour former le complexe argilo-humique. Celui-ci joue un rôle important dans la croissance des plantes car il peut fixer des substances nutritives échangeables [3]. Les minéraux

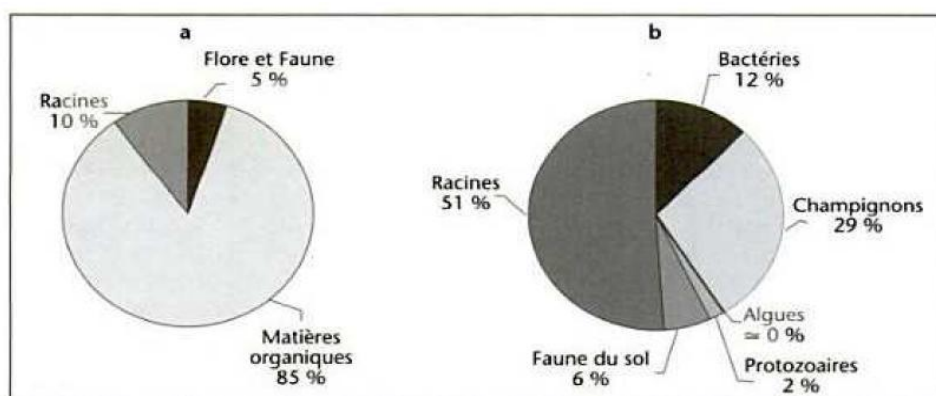
argileux, les substances humiques ainsi que les sesquioxydes métalliques possèdent des propriétés d'adsorption [4].

La phase liquide du sol contient des substances dissoutes organiques et minérales, ionisées ou non. Les concentrations en solutés y sont variables et on y distingue les micro-éléments (concentration supérieur à  $10^{-6}$  mol/L). Les espèces les plus fréquentes sont les ions  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{O}_2$  et  $\text{Si}(\text{OH})_4$  [4].

La phase gazeuse du sol est souvent similaire à celle de l'air. Elle est fonction de l'activité biologique et de la proximité de l'atmosphère, les sols aérés contiennent de 18 à 20,5 % (v/v) d'oxygène, mais cette teneur est inférieure si le sol est peu ou pas aéré. La concentration en  $\text{CO}_2$  varie de 0,3 à 3 % (v/v) mais peut être plus élevée près des racines ou en profondeur. L'air du sol peut aussi contenir des composés organiques volatiles,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$  et  $\text{H}_2\text{S}$  [4].

### I.2.2. Biologie des sols

Les organismes vivants du sol participent activement à ses propriétés. Le type de sol, la végétation, le climat et l'activité humaine contribuent à la biologie du sol. Celui-ci comporte des végétaux, des animaux ainsi que des microorganismes [4]. La figure suivante indique la répartition globale de la matière ainsi que les organismes vivants du sol :



**Figure I.2 :** a) Importance relative de la biomasse végétale, animale, microbienne et de la matière organique morte -b) Importance relative de la biomasse d'une couche de 20 cm de sol contenant une biomasse de 12000 kg/ha [4].

Les microorganismes peuvent migrer à l'intérieur des sols, et cette migration influence les phénomènes de biodégradation. A titre d'exemple, *Escherichia Coli* peut migrer à raison de 17 cm/minute, tandis que les virus migrent encore plus vite. Cette vitesse de migration dépend du microorganisme, de sa taille et sa morphologie, des caractéristiques physico-chimiques de l'eau qui percole dans le sol, des conditions atmosphériques et des interactions biologiques. Les processus géochimiques tels que la filtration, l'adsorption-désorption et la sédimentation entrent aussi en jeu. Les adsorptions dans les sols sont réversibles [5]. L'adsorption des microorganismes sur la fraction minérale du sol est fonction du pH, de la température, de la force ionique et de la surface de la matière minérale. Les argiles possèdent une grande surface spécifique et présentent une forte affinité pour les bactéries. Les microorganismes peuvent se lier aux argiles par interactions électrostatiques ou non [6].

### **I.2.3. Caractéristiques des sols**

Parmi les propriétés fondamentales des sols on peut citer :

#### **I.2.3.1. La texture**

Elle est caractérisée par la répartition granulométrique en sable, silt et argile. Le sable, le silt et l'argile constituent les particules les plus petites d'un sol, mais on peut aussi y trouver du gravier (de 0,2 cm à 2 cm), des cailloux (de 2 cm à 20 cm) ainsi que des blocs (>20 cm) [7].

La texture d'un sol influence de nombreuses propriétés. Le tableau suivant présente diverses caractéristiques du sol ainsi que l'influence de la texture sur celles-ci.

**Tableau I.1** : Propriétés des sols selon la texture [7].

Propriété	Sable	Silt	Argile
Taille de particule (µm)	50-200	2-50	<2
Minéral dominant	Primaire	Primaire et secondaire	Surtout secondaire
Attraction entre particules	Basse	Moyenne	Forte
Liaison à l'eau	Basse	Moyenne	Forte
Surface spécifique	Très basse	Basse-moyenne	Élevée-très élevée
Rétention d'eau	Basse	Moyenne-élevée	Élevée
Aération	Élevée	Moyenne	Faible
Compressibilité	Faible	Moyenne	Élevée
Résistance au pH	Basse	Moyenne	Élevée
Rétention de nutriments et autres	Très basse	Basse	Moyenne-élevée
Sensibilité à l'érosion par le vent	Modérée	Haute	Basse
Sensibilité à l'érosion par l'eau	Basse	Élevée	Selon l'agrégation
Consistance (sol humide)	Friable, graveleux	Lisse	Collant et malléable
Consistance (sol sec)	Très friable, graveleux	Pulvérulent, motteux	Mottes dures

### **I.2.3.2. La masse volumique apparente sèche**

Elle désigne le rapport de la masse du sol sec sur le volume total. Elle est inférieure à la masse volumique réelle, qui considère le volume du sol proprement dit et non ses pores. Sa valeur varie suivant le type de sol : argileux, sableux, tourbeux, etc.

### **I.2.3.3. La porosité**

Elle est définie comme étant le rapport du volume de pores sur le volume total apparent, sa valeur est comprise entre 30 et 60 % dans les sols les plus courants, mais elle peut atteindre 90 % dans les tourbes.

#### **I.2.3.4. L'indice des vides**

Il correspond au rapport du volume de vide sur le volume de sol proprement dit. La porosité (notée  $\varepsilon$ ) et l'indice des vides (noté  $e$ ) sont reliés par une relation mathématique simple [8] :

$$e = \varepsilon / (1 - \varepsilon)$$

#### **I.2.3.5. La capacité de rétention d'eau**

Elle correspond à la quantité d'eau qui demeure dans le sol malgré l'effet de la gravité [9].

#### **I.2.3.6. La couleur**

Elle est indicative de la composition du sol. Des tons rouges et jaunes indiquent la présence d'ions ferriques, alors que des tons verts traduisent la présence d'aluminium et de silicates. Une couleur noire est souvent due à la présence de matière organique [10].

#### **I.2.3.7. La capacité d'échange cationique (CEC)**

Les cations échangeables sont adsorbés sur les matières organiques ou contenus entre les couches d'argile. Les cations présents peuvent être échangés en faveur d'autres cations possédant une taille voisine mais une valence différente qui leur confère de meilleures propriétés d'adsorption [10]. La CEC exprime la capacité d'un matériau à retenir des cations sous forme échangeable, elle correspond à la quantité nette de cations déplaçables par d'autres cations, elle dépend bien sûr du sol étudié mais aussi du pH, qui conditionne les groupements fonctionnels ionisés [4].

#### **I.2.3.8. Le pH**

Il correspond au pH du mélange du sol avec une quantité d'eau donnée.

#### **I.2.3.9. Le potentiel d'oxydoréduction**

L'air du sol contient en moyenne 18 à 20 % d'oxygène, ce qui est suffisant pour les organismes aérobies, mais dans ces cas précis, la concentration en oxygène peut diminuer fortement jusqu'à des conditions réductrices.

### **I.3. Pollution et dépollution des sols**

#### **I.3.1. Polluants des sols**

Les polluants des sols sont très diversifiés. Ils peuvent être minéraux ou organiques, et sont la plupart du temps issus de l'activité humaine. Ce travail



concerne essentiellement les polluants hydrocarbonés et ne présentera que brièvement les autres polluants.

L'azote se présente sous forme organique ou inorganique ( $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2$ , et  $\text{NH}_4^+$ ). Les nitrates, les nitrites et l'ammonium sont les formes minérales les plus courantes, l'azote peut former des complexes avec les substances ligneuses ou humiques qui s'adsorbent sur les argiles.

Le phosphore minéral est essentiellement présent sous forme d'ortho-phosphate de calcium, d'ortho-phosphates adsorbés et de phosphates occlus. D'autre part, la décomposition de la matière organique peut relâcher du phosphore libre. Ce phénomène dépend de la matière organique, du pH, de l'humidité, de la température et de l'aération [11].

Les éléments traces présents dans les sols peuvent engendrer des effets négatifs sur les végétaux et les animaux. Ces éléments, présents en faibles quantités, sont capables d'induire des effets toxiques et proviennent soit du sol lui-même, soit de l'activité humaine [11]. Le tableau suivant présente les éléments traces potentiellement présents dans les sols ainsi que leur toxicité vis-à-vis des organismes vivants :

**Tableau I.2** : Toxicité des éléments traces envers les animaux et les végétaux [11].

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

Les pesticides peuvent être classés selon leur structure chimique, leur action biologique ou encore leur usage.

Les phtalates constituent une classe de polluants organiques. L'anhydride ortho-phtalique est la plupart du temps estérifié sous forme de di-esters d'acide

phtalique, utilisés comme plastifiants, ils sont aussi utilisés dans le domaine des pesticides, des cosmétiques et des lubrifiants [11].

Les solvants chlorés constituent aussi une importante famille de polluants. Leurs propriétés ont résulté en de nombreuses applications industrielles et donc en un usage fréquent. Les solvants chlorés qui ont été le plus utilisés sont le perchloro-éthylène, le trichloro-éthylène, le 1,1,1-trichloro-éthane et le tétrachlorure de carbone [12].

La dernière classe de polluants est celle des hydrocarbures. Elle mérite une attention particulière dans le cadre de cette étude. En effet, les pollutions aux hydrocarbures constituent l'une des principales sources de préoccupations pour les entreprises de dépollution.

### **I.3.2. Hydrocarbures**

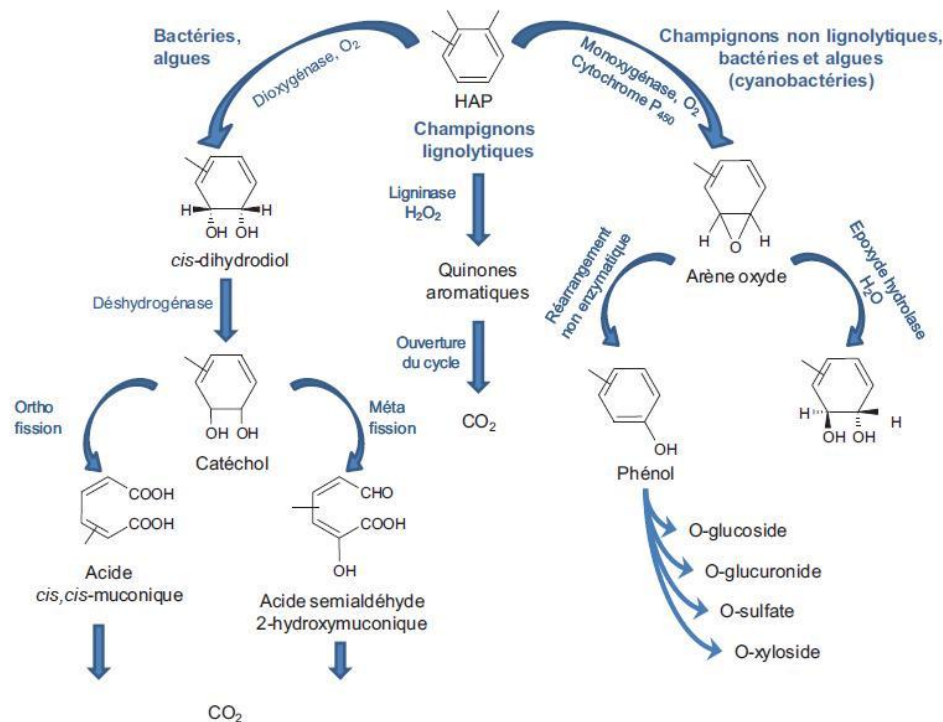
Les hydrocarbures constituent une source d'énergie fondamentale et une source de pollution importante. Les composés les plus problématiques sont les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), ils ont des effets cancérigènes [13]. Il est donc nécessaire d'élaborer des méthodes de dépollution des sols propres aux hydrocarbures.

#### **I.3.2.1. Biodégradation des Hydrocarbures**

Les composés organiques peuvent être transformés en d'autres produits organiques (biotransformation) ou minéralisés en CO<sub>2</sub> et en H<sub>2</sub>O (biodégradation totale ou minéralisation) [14]. L'efficacité du processus de biodégradation est influencée par de nombreux paramètres physico-chimiques, biologiques et/ou environnementaux. De nombreuses voies de biodégradation existent.

##### **I.3.2.1.1. Dégradation par les bactéries**

Lorsque les hydrocarbures sont utilisés comme seule source de carbone et d'énergie, leur biodégradation bactérienne aérobie est possible. Dans le cas des HAP, cette biodégradation directe a lieu pour ceux de faible poids moléculaire (jusqu'à 4 cycles). En revanche, peu de bactéries sont capables d'utiliser les HAP de haut poids moléculaire comme unique source de carbone et d'énergie. Leur biodégradation se fait généralement par co-métabolisme. Les différentes voies de dégradation microbienne des HAP sont représentées sur la figure 3.



**Figure I.3 :** Les différentes voies de dégradation microbienne des HAP d'après Cerniglia (1992) [17].

#### I.3.2.1.2. Dégradation par les champignons

Il existe deux voies principales de dégradation des hydrocarbures par les champignons, elles concernent les champignons non lignolytiques, qui sont généralement majoritaires, et les champignons lignolytiques, également connus sous le terme de champignons de pourriture blanche.

#### I.3.2.1.3. Dégradation par les algues

Les algues microscopiques sont également présentes à la surface des sols. Exceptées les cyanobactéries procaryotes (algues bleues-vertes), ce sont des organismes eucaryotes [15]. Les algues photo-autotrophiques oxydent les HAP pour former des intermédiaires hydroxylés [16].

#### I.3.2.1.4. Dégradation des hydrocarbures en conditions anaérobies

Les différentes voies de dégradation présentées jusqu'à présent faisant intervenir les bactéries, les champignons et les algues se déroulent en conditions aérobies. Ce n'est qu'à la fin des années 90 que le potentiel des microorganismes à dégrader les HAP en conditions anaérobies a été reconnu et étudié. En l'absence d'oxygène moléculaire, d'autres accepteurs d'électrons tels que les nitrates, le fer ferreux et les sulfates, sont nécessaires pour oxyder les HAP. Des études relativement

récentes ont montré que la dégradation des HAP pouvait avoir lieu sous ces conditions anaérobies dénitrifiantes, et sulfato-réductrices. L'oxydation de différents HAP dans des sédiments en conditions anaérobies sulfato-réductrices [18-20] et nitrate-réductrices [21,22] a ainsi été mise en évidence.

Toutes ces études en milieu anaérobie suggèrent que le potentiel de dégradation anaérobie des HAP par les microorganismes pourrait être plus important que reconnu jusqu'à présent et suggère une alternative intéressante aux traitements actuels de bioremédiation (aérobie).

### **I.3.2.2. Paramètres contrôlant la biodégradation**

L'efficacité de la biodégradation des contaminants organiques dépend de nombreux facteurs qui influencent directement ou indirectement un paramètre fondamental pour la biodégradation.

#### **I.3.2.2.1. Température**

La température a un effet considérable sur la capacité des microorganismes à dégrader les hydrocarbures. Iqbal *et al.* (2007) [23] ont étudié l'influence de la température sur la dégradation des HAP et PCP lors d'expériences de bioremédiation de sols contaminés par du diesel. La croissance et l'activité des microorganismes indigènes de ces sols sont favorisées à température élevée (42°C), la bioremédiation étant accélérée de 19% par rapport à un traitement à température ambiante (21°C). Outre l'augmentation de l'activité et de la croissance des organismes avec la température, la dégradation plus intense des hydrocarbures à plus forte température est étroitement liée à la solubilité des hydrocarbures qui augmente avec la température, les rendant plus biodisponibles.

#### **I.3.2.2.2. pH**

La plupart des microorganismes du sol croissent à des pH compris entre 5 et 9 [15]. Les conditions optimales semblent être cependant à pH 7. Kästner *et al.* (1998) [24] ont étudié l'influence du pH sur la dégradation des HAP dans un sol agricole, par des bactéries dégradantes de type *Sphingomonas paucimobilis* et *Gordona*. Après neutralisation du pH du sol (passage de pH 5,2 à pH 7), la dégradation du phénanthrène est dix fois plus importante. Si le pH influence l'activité bactérienne, celle-ci génère des modifications de pH issus de la production des métabolites lors de la biodégradation des hydrocarbures, ce qui entraîne une diminution du pH.

### I.3.2.2.3. Humidité

De manière générale, l'eau dans les sols doit être en quantité suffisante pour permettre l'activité microbienne. Mais elle peut également la limiter, en empêchant la diffusion de l'oxygène, si elle se trouve en quantité trop importante [15]. Dans ce cas, c'est le développement de communautés bactériennes réductrices qui est favorisé.

Viñas *et al.* (2005) [25] ont étudié la bioremédiation en microcosmes d'un sol contaminé par la créosote. Dans le cas d'un sol sec, aucune diminution des teneurs en contaminants n'était observée alors que pour un sol humidifié à 40% de la capacité de rétention du sol, la diminution des teneurs en HAP totaux atteint 87% au bout de 200 jours d'incubation. Antizar-Ladislao *et al.* (2008) [26] ont, quand à eux, testé la bioremédiation en batch d'un ancien sol contaminé par du goudron de houille à différentes teneurs en eau (0%, 40%, 60% et 80% d'humidité). Ici aussi, la diminution des HAP est très faible dans le cas du sol sec. La teneur en eau optimale s'avère être de 60% avec près de 70% de dégradation des HAP après 98 jours d'expérience.

### I.3.2.2.4. Nutriments

L'importance des nutriments dans les processus microbiens est depuis longtemps connue [27]. La biodégradation des hydrocarbures est limitée par la disponibilité de l'azote et du phosphore nécessaires aux micro-organismes présents en quantités insuffisantes dans les hydrocarbures. L'azote (N) est requis pour la synthèse des acides aminés tandis que le phosphore (P) est impliqué dans le transport d'énergie sous forme de triphosphate d'adénosine. Les sols contaminés où les teneurs intrinsèques en N et P sont faibles, nécessitent l'addition de nutriments pour permettre une augmentation suffisante de biomasse et par conséquent un taux de dégradation significatif des hydrocarbures.

En général, c'est le rapport  $(C/N/P) = (100/10/1)$  qui est considéré comme optimal et est préconisé [28]. Et selon d'autres chercheurs, le rapport C/N approprié et/ou optimal pour la biodégradation s'étend de 14/1 [29] jusqu'à 560/1 [30].










Des essais de bioremédiation pendant 10 jours de sol pollué par des hydrocarbures dans des réacteurs agités ont mis en évidence un taux d'enlèvement des hydrocarbures plus important de 76% comparé à 66% dans le cas de sol amendé par des produits inorganiques. Une augmentation de la population bactérienne est également observée, l'addition de consortium bactérien pour différents amendements augmente de façon significative le taux d'enlèvement des hydrocarbures [31].

### I.3.2.2.5. Biodisponibilité des hydrocarbures

La fraction d'un composé ou d'un ensemble de composés qui est disponible pour interagir avec les êtres vivants est appelée la fraction biodisponible. Le prélèvement peut avoir lieu soit directement du milieu environnant vers l'organisme ou la plante (par la phase aqueuse), soit par ingestion de nourriture, sol ou sédiment. La biodisponibilité est un paramètre majeur contrôlant la biodégradation des hydrocarbures et est étroitement liée à la nature du polluant, aux caractéristiques du sol (nature, structure et texture du sol, fraction organique, eau interstitielle) et interactions sol – polluant. [I.3.2.2.5 & I.3.2.2.6 & I.3.2.2.7].

### I.3.2.2.6. Dégradabilité des hydrocarbures

Il a été montré et décrit par de nombreux auteurs que la biodégradabilité des hydrocarbures est inversement proportionnelle au nombre de carbone et/ou de cycles dans le cas des HAP [17,32,33]. La toxicité des hydrocarbures augmente avec le nombre de cycles ce qui contribue à la persistance de ces composés dans l'environnement, c'est ce qui est montré sur la figure 4.

		Masses moléculaires	Génotoxicité	
		Naphthalène	128,2 g.mol <sup>-1</sup>	/
		Acénaphthène	154,2 g.mol <sup>-1</sup>	+ au test d'Ames (potentiel mutagène)
		Anthracène	178,2 g.mol <sup>-1</sup>	/
		Phénanthrène	178,2 g.mol <sup>-1</sup>	/
		Fluoranthène	202,3 g.mol <sup>-1</sup>	Faiblement cancérigène
		Pyrène	202,3 g.mol <sup>-1</sup>	+ au test d'Ames (potentiel mutagène) Synthèse d'ADN atypique Échange de chromatides sœurs
		Benzo(a)anthracène	228,3 g.mol <sup>-1</sup>	+ au test d'Ames (potentiel mutagène) Aberrations chromosomiques Échange de chromatides sœurs Cancérigène
		Benzo(a)pyrène	252,3 g.mol <sup>-1</sup>	+ au test d'Ames (potentiel mutagène) Aberrations chromosomiques Adduits d'ADN Synthèse d'ADN atypique Échange de chromatides sœurs Cancérigène

**Figure I.4** : Génotoxicité de certains HAP en fonction de leur masse moléculaire (d'après Cerniglia, 1992) [17].

La présence de microorganismes ayant la capacité de dégrader les hydrocarbures va bien évidemment être nécessaire à la biodégradation des

hydrocarbures. Des phénomènes de compétition entre espèces peuvent avoir lieu et limiter la dégradation des hydrocarbures. Au contraire, dans un consortium, les microorganismes présents, peuvent avoir des rôles complémentaires. Ainsi, la dégradation d'un composé par une souche ou une espèce peut entraîner la formation de métabolites pouvant eux-mêmes être dégradés par une autre.

Certaines bactéries comme les *Pseudomonas*, peuvent augmenter la biodisponibilité par la production de surfactants : molécules possédant des propriétés tensioactives réduisant les tensions inter-faciales entre une ou deux phases de polarités différentes [39]. Il en résulte une augmentation de la solubilité des hydrocarbures, et de leur biodisponibilité [40].

#### **I.3.2.2.7. Nature et teneur des matières organiques**

Suivant les quantités et la proportion relative des composés organiques (assimilables ou réfractaires), les conséquences sur la dégradation des contaminants organiques vont être opposés. Les substances réfractaires peuvent intervenir dans la sorption des contaminants, favorisant ainsi leur séquestration et diminuant leur biodisponibilité. En revanche les fractions organiques facilement assimilables peuvent jouer un rôle de stimulant pour le développement des microorganismes (« priming effect »). Certaines études ont en effet montré que l'apport d'amendement organique favorisait le développement microbien ainsi que la dégradation des HAP [34,37].

#### **I.3.2.2.8. Nature, structure et texture du sol**

La nature minéralogique et la texture peuvent privilégier le développement d'une communauté microbienne. En effet, la présence d'argile limiterait la respiration et la croissance de champignons alors qu'elle favoriserait celles des bactéries [15]. Plus la texture du sol est fine, plus la surface spécifique est grande, ce qui favorise les mécanismes de sorption et limite la biodisponibilité des hydrocarbures [35,36,38]. La structure, qui correspond à la présence et au type d'agrégat du sol, est également un paramètre important. Elle détermine la taille et la forme des pores qui sont directement à relier avec la présence d'oxygène et d'eau au sein des particules de sol.

### **I.3.3. Biodégradation du gasoil**

Dans le cas du gasoil, les différentes compositions en classes structurales d'hydrocarbures expliquent les taux de dégradation variables. Le taux de biodégradation peut être proche de 100% lorsque les alcanes linéaires sont abondants. La biodégradation du gasoil dépend de sa composition, c'est ainsi que le taux de

biodégradation varie entre 60% et 73% selon Marchal *et al.* (2003) [41] et entre 70% et 90% selon Vandecasteele *et al.* (2001) [42].

Brinkmann *et al.* (1998) [43] ont observé qu'à la fin d'un traitement biologique, les *n-alcanes* sont complètement éliminés alors que la concentration des molécules lourdes est considérablement réduite. Ghazali *et al.* (2004) [44] ont constaté que 67% à 98% d'une fraction du gasoil (C<sub>15</sub>-C<sub>22</sub>) sont dégradés après 30 jours de traitement.

Selon Fotinich *et al.* (1999) [45], l'augmentation du débit d'air ou de la température augmente considérablement le processus de dégradation biologique du gasoil. Par ailleurs, Berry et Burton (1997) [46] ont obtenu une atténuation complète du gasoil au bout de 74 jours.

Boopathy (2003) [47] a étudié la biodégradation anaérobie du gasoil dans des réacteurs anaérobies à boues de sol en utilisant divers accepteurs d'électrons (sulfate, nitrate, ...). Les meilleurs résultats après 290 jours de traitement sont observés dans le cas d'un mélange d'accepteurs d'électrons (80,5%) suivi du sulfate (55%). Enfin, cette étude a mis en évidence que la population microbienne hétérogène endogène a les capacités métaboliques pour dégrader le gasoil.

#### **I.3.4. Techniques de dépollution des sols contaminés**

En fonction de la pollution et des caractéristiques du site, trois variantes de mise en œuvre existent pour les différentes catégories de traitement :

- Les traitements in situ : le sol est traité en place sans être excavé.
- Les traitements sur site : les sols sont traités après excavation dans une installation présente sur le site.
- Les traitements hors site : les sols pollués sont enlevés et traités dans une installation extérieure au site (centre de traitement).

Les différentes techniques de remédiation des sols, les principes qu'elles mettent en œuvre, les pollutions auxquelles elles s'appliquent, ainsi que les avantages et inconvénients des unes et des autres sont présentés dans le tableau 3.

##### **I.3.4.1. Méthodes physico-chimiques**

La majorité des sites contaminés par des métaux (plus de 70% des sites contaminés par le Pb aux États-Unis) sont traités par stabilisation et confinement in situ ou excavation et stockage [48]. Le coût de ces méthodes de remédiation varie



selon que le traitement est réalisé in situ, sur site ou ex situ. La plupart des techniques physico-chimiques sont onéreuses et altèrent significativement la qualité agronomique des sols contrairement aux méthodes biologiques (Tableau I.3) [49-51].

#### **I.3.4.2. Méthodes biologiques : Bioremédiation**

Le terme de bioremédiation est utilisé pour décrire les processus de dégradation ou d'élimination des contaminants de l'environnement par des microorganismes [52]. Cette méthode, peu coûteuse, peut être appliquée in situ, sans excavation de la terre ni dommages au sol. Concernant la bioremédiation de sites contaminés, différentes méthodes sont applicables :

##### **I.3.4.2.1. Atténuation naturelle**

C'est la forme la plus simple de la bioremédiation puisqu'elle consiste uniquement en un suivi analytique de l'abattement de la pollution. Cette technique part du principe que la microflore indigène d'un site pollué a su s'adapter à la pollution considérée et peut utiliser les polluants comme nutriments. La population bactérienne capable d'utiliser ces polluants prolifère et peut alors devenir dominante [53]. Cette technique est néanmoins appliquée à un nombre réduit de sites en raison du temps de dépollution qui peut parfois atteindre plusieurs dizaines d'années et de la surveillance permanente qui s'impose [54].

##### **I.3.4.2.2. Biostimulation**

Cette technique consiste à accroître l'activité de la microflore indigène, notamment en terme de croissance et de dégradation, par apport de nutriments (organiques, minéraux) et/ou d'accepteurs finaux d'électrons (oxygène, nitrates, sulfate), par ajustement du pH et du taux d'humidité,... pour pallier aux conditions intrinsèques du milieu environnemental.

##### **I.3.4.2.3. Bioaugmentation**

Elle est caractérisée par l'ajout de microorganismes dans le sol, elle a pour but de renforcer la flore bactérienne et agir sur la dégradation des polluants. Les microorganismes employés peuvent être issus de sélections réalisées à partir d'échantillons environnementaux (sols, sédiments, boues, etc.). Ils sont ensuite cultivés en masse et inoculés dans leur environnement d'origine ou dans un autre environnement. Des microorganismes génétiquement modifiés peuvent également être utilisés mais leur introduction dans l'environnement doit faire l'objet de contrôles poussés [55].

**Tableau I.3** : Comparaison des méthodes de dépollution physico-chimiques et biologiques pour la remédiation de sols pollués [55,59].

Méthode	Type de polluant	Principe	Avantages/inconvénients
Confinement/encapsulation	Tout type	Traitement ex situ, confinement des sols comme déchets ultimes contaminés, par des barrières étanches (argiles, textures synthétiques)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Nécessité de surveillance</li> <li>- Utilisé pour les sols hautement pollués</li> <li>- Risque de dégradation des couches imperméables et relargage des polluants</li> </ul>
Désorption thermique	Organiques (HAP, PCB, pesticides)/ inorganique (mercure)	Traitement sur site et ex situ, chauffage de la terre à 100-600°C pour vaporiser les contaminants et traitement des effluents	<ul style="list-style-type: none"> <li>- A basse température, n'altère pas la teneur en matière organique du sol</li> <li>- Détruit la faune et flore du sol</li> <li>- Remédiation efficace &gt;99% et indépendante de la concentration en polluants</li> </ul>
Lavage du sol	Organiques (COV, HAP, pesticides)/ inorganiques (métaux)	Traitement sur site ou ex situ, Excavation et lavage de la partie fine du sol à l'aide de fluides (eau, solvants) pour désorber les contaminants	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Nécessite plusieurs solvants en cas de polycontamination</li> <li>- Dépend de la teneur en argile et limon</li> <li>- Traitement des eaux de lavage</li> </ul>
Solidification/stabilisation	Organiques/ inorganiques	Traitement in situ et ex situ, immobilisation ou réduction de la mobilité des polluants par des moyens chimiques ou physiques	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Vitrification et autres procédés in situ limités par la profondeur de la pollution</li> <li>- Nécessité de surveillance à long terme</li> </ul>
Venting/bioventing	Organiques (COV)	Traitement in situ, injection d'un flux d'O <sub>2</sub> (ou de nutriments = bioventing) dans le sol pour augmenter la désorption des COV et accélérer leur biodégradation	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Plus ou moins efficace selon la géologie et l'hydrogéologie du terrain</li> <li>- Traitement de l'air extrait</li> <li>- Traitement rapide (2 mois à 2 ans)</li> <li>- Efficace sur les COV, BTEX</li> </ul>
Biopiles	Organiques	Traitement sur site ou ex situ, excavation de la terre et traitement en andains avec aération, apport de nutriments et contrôle de la T° et du Ph	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Récupération des lixiviats et des COV</li> <li>- Traitement rapide (6 mois à 2 ans)</li> <li>- Inhibition possible si présence de métaux toxiques</li> <li>- Nécessité de grande surface</li> </ul>
Bioréacteurs	Organiques	Traitement ex situ,	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Conditions contrôlées</li> </ul>

		mélange du sol avec nutriments et inoculum bactérien	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Traitement du gaz et des lixiviats produits</li> <li>- Efficace pour les molécules récalcitrantes</li> <li>- Faible durée du traitement (1 à 6 mois)</li> <li>- Nécessite l'installation d'un équipement spécial et coûteux</li> </ul>
Landfarming	Organiques (HAP, BTEX)	Traitement sur site ou ex situ, utilisation de la bioremédiation sur les terres excavées et épandues en couche fine (1,5cm), addition possible d'eau et de nutriments	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Nécessite une grande surface</li> <li>- Efficace pour les hydrocarbures légers</li> <li>- Conditions contrôlées (pH, O<sub>2</sub>, nutriments, humidité) pour dégradation efficace</li> <li>- Pas de récupération des COV</li> </ul>

### I.3.4.3. Phytoremédiation

En matière de remédiation des sols, les méthodes physico-chimiques sont majoritairement utilisées, malgré leur coût élevé et leur impact négatif sur la structure et la vie biologique du sol. La phytoremédiation, technique peu coûteuse et écologique a été proposée en 1983 par Chaney [56] et présente l'avantage de pouvoir être mise en œuvre in situ.

L'EPA (Agence pour la Protection de l'Environnement), définit la phytoremédiation comme étant « l'utilisation directe de plantes pour la réduction in situ des risques liés aux sols, boues et sédiments contaminés et aux eaux souterraines, par l'extraction, la dégradation ou le confinement des polluants » [57]. Plusieurs techniques basées sur ce principe ont été développées tels que la rhizofiltration, la phytostabilisation, la phytoextraction, la phytovolatilisation et la phytodégradation.

La phytoremédiation étant une technique en émergence, les coûts réels ne sont pas encore généralisables, mais les coûts estimés sont 50 à 80% plus faibles qu'avec les méthodes physico-chimiques lorsqu'elle est applicable [58].

## I.4. Procédés d'oxydation avancée (POA)

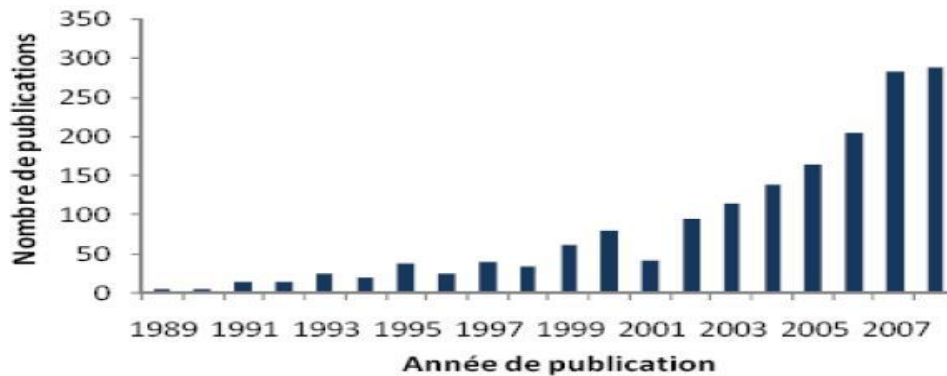
### I.4.1. Introduction

Etant donné l'augmentation des risques sur la santé publique et sur l'environnement par certains produits réfractaires (HAP, métabolites), plusieurs techniques de traitement ont été développées. Parmi ces techniques on note les

Procédés d'Oxydation Avancée (POA). Les POA sont basés sur la génération et l'utilisation d'un oxydant très fort qui est le radical hydroxyle, ce dernier pouvant être produit par différents procédés [60-63]: chimiques, photochimiques, biologiques, électrochimiques, ...

#### I.4.2. Présentation des POA

Ces vingt dernières années, comme l'illustre la figure 5, de nombreux travaux de recherche ont été focalisés sur les POA.



**Figure I.5 :** Nombre de travaux publiés sur les Procédés d'Oxydation Avancée depuis 1989 [64].

Les POA ont été définis pour la première fois par Glaze et *al.* [65] comme étant des procédés de traitement opérant à température et pression ambiantes, et qui conduisent à la formation en solution et en quantité suffisante d'oxydants très puissants : les radicaux hydroxyles ( $\cdot\text{OH}$ ).

Les POA sont utilisés lorsque les techniques conventionnelles d'oxydation sont insuffisantes, lorsque la cinétique du procédé est lente ou lorsque les polluants sont réfractaires aux procédés d'oxydation chimique en solution aqueuse et/ou que leur oxydation conduit à la formation d'intermédiaires stables et plus toxiques que la molécule initiale.

Les Procédés d'Oxydation Avancée les plus utilisés sont la photocatalyse hétérogène ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ), la photocatalyse homogène (photo-Fenton), la photocatalyse solaire [66],  $\text{O}_3/\text{UV}$  [67],  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  [68], ainsi que les procédés Fenton [69,70]. Ces procédés sont largement utilisés pour les raisons suivantes :

- Efficacité à éliminer les polluants organiques indépendamment de leur nature de composition très variable ;

- Absence de déchets secondaires, c'est-à-dire pas de production d'autres composés toxiques [69];
- Utilisation de produits facilement dégradables [65-69].

Les POA ne sont pas seulement utilisés pour la dépollution des sols mais aussi pour le traitement des eaux souterraines, des eaux usées, des sédiments, des eaux usées municipales, au conditionnement des boues, à la désinfection, au traitement des composés organiques volatils et au contrôle d'odeur.

#### I.4.3. Réactivité des radicaux hydroxyles

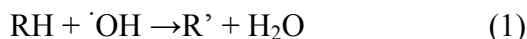
Les radicaux libres  $\cdot\text{OH}$  sont produits in situ dans le milieu réactionnel et agissent non sélectivement sur les composés organiques. Le radical hydroxyle possède un électron non apparié et possède un caractère électrophile [71]. C'est un acide faible, son pKa est égal à 11,9 dans le couple  $\cdot\text{OH}/\text{O}^-$ , il se trouve sous forme de  $\cdot\text{OH}$  à pH acide et neutre. Son absorption maximale est à 225 nm et son coefficient d'extinction molaire est de  $540 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  à 188 nm [72]. Les radicaux hydroxyles sont des entités qui diffusent peu [73] et réagissent quasi instantanément avec les composés organiques [74] du fait de leur réactivité très élevée. Les radicaux hydroxyles sont capables de détruire la majorité des composés organiques et organométalliques jusqu'à leur minéralisation totale, c'est-à-dire leur transformation en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et ions métalliques.

#### I.4.4. Mécanismes d'oxydation par le radical hydroxyle

Il existe trois possibilités d'attaque des radicaux hydroxyles sur les composés organiques :

- Arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation)

Ce type de mécanisme est réalisé sur les chaînes hydrocarbonées saturées au niveau desquelles se créent des sites radicalaires attaqués par l'oxygène. Ce processus mène à la rupture homolytique d'une liaison C-H.



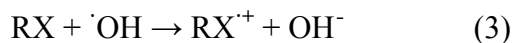
- Addition électrophile sur une liaison non saturée (hydroxylation)

Cette addition donne naissance à des radicaux hydroxyalkyles ou hydroxyaryles par attaque sur une chaîne linéaire éthylénique ou cyclohexadiényle lorsqu'il s'agit d'un noyau aromatique.



- Transfert d'électrons (oxydoréduction)

Ce phénomène d'oxydation conduit à l'ionisation de la molécule. Ce mode d'action ne s'observe pas souvent avec les composés organiques. C'est un mécanisme qui vient après l'impossibilité des réactions par addition électrophile ou abstraction d'atomes d'hydrogène, il a lieu essentiellement par réaction avec les ions.



#### **I.4.5. Procédés Fenton**

##### **I.4.5.1. Historique**

La réaction de Fenton est basée sur la production des radicaux hydroxyles à partir de la décomposition du peroxyde d'hydrogène catalysée par des sels ferreux.



En 1894, Henry J. Fenton remarque qu'il est possible d'activer  $H_2O_2$  avec les sels de  $Fe(II)$  et de cette manière d'oxyder l'acide tartrique [75]. Ce n'est que plus tard, en 1934, que Haber et Weiss émettent l'hypothèse que le radical hydroxyle est responsable de cette oxydation [76]. Par la suite, le mécanisme dans lequel la formation de  $\cdot OH$  est l'étape clé et que l'on nomme aujourd'hui le Fenton «classique» est développé et approfondi [77,78].

Au cours des dernières décennies, l'importance de la réaction de Fenton pour les réactions dans l'environnement, dans les systèmes biologiques et pour le traitement des déchets est de plus en plus reconnu [79-80].

##### **I.4.5.2. Les réactifs de la réaction Fenton**

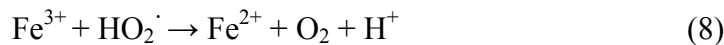
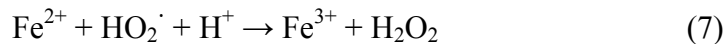
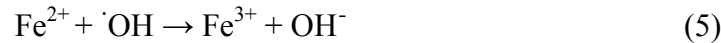
L'utilisation de  $H_2O_2$  et des sels de fer a plusieurs avantages : comparé à d'autres oxydants,  $H_2O_2$  est relativement peu coûteux, assez facile à gérer et ne pollue pas l'environnement puisque  $H_2O_2$  se décompose en eau et  $O_2$ .

Les sels de fer sont également bon marché et ne constituent pas un problème pour l'environnement. Avec un pourcentage de 4,7%, le fer est le quatrième élément le plus abondant dans l'écorce terrestre [81]. Il constitue un élément indispensable au fonctionnement du corps humain (système de l'hémoglobine du sang). Les besoins journaliers en fer sont estimés à environ 10mg/jour, selon l'âge et le sexe. Aucune toxicité n'a été observée chez l'homme, et ce même à des doses élevées [82].

### I.4.5.3. Mécanisme de décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par Fe<sup>2+</sup> ou Fe<sup>3+</sup> en solution aqueuse

#### a) Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> :

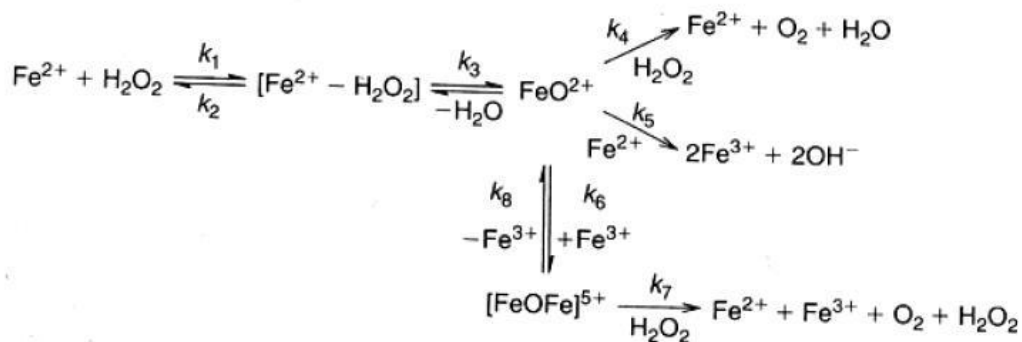
La réaction spontanée entre Fe<sup>2+</sup> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans une solution aqueuse et acide passe par l'oxydation des ions Fe<sup>2+</sup> en Fe<sup>3+</sup>, en mettant en jeu la formation des radicaux hydroxyles (·OH) (équation 4). Elle peut être suivie par plusieurs réactions (5-8).



Cette série de réactions présente seulement les réactions majoritaires dans le procédé Fenton où le fer joue le rôle d'un catalyseur, sans prendre en considération les produits intermédiaires qui sont principalement des espèces binucléaires [FeOFe]<sup>5+</sup> (Figure 6).

#### b) Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> :

Le fer peut se trouver initialement dans le procédé Fenton sous deux formes Fe<sup>2+</sup> ou Fe<sup>3+</sup>, mais la vitesse de dégradation du polluant est plus faible dans le cas de Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que celle de Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Cela est dû à l'étape de réduction de Fe<sup>3+</sup> en Fe<sup>2+</sup> avant la production des ·OH [83].



**Figure I.6** : Mécanisme de réaction de Fenton proposé par Kremer (1999) [84].

Les réactions impliquées dans le mécanisme de dégradation du peroxyde d'hydrogène par le Fe<sup>2+</sup> ou Fe<sup>3+</sup> peuvent être découpées en quatre types (tableau 4).

1. L'hydrolyse de Fe<sup>3+</sup> (9-14).

2. Phase d'initiation du mécanisme de décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  inclut la formation des complexes  $\text{Fe}^{3+}$ -hydroperoxique :  $[\text{Fe}(\text{HO}_2)]^{2+}$  et  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{HO}_2)]^+$ , en équilibre acido-basique à  $\text{pH} \leq 3$  ( $K = 1,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) (16-18) et leur décomposition moléculaire en  $\text{Fe}^{2+}$  et radicaux hydroperoxyde  $\text{HO}_2/\text{O}_2^-$  (5, 19-21).  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{HO}_2)]^+$  se forme à partir de  $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$  (17) qui est l'espèce dominante à  $\text{pH} > 2$  à 3 (9).
3. Les étapes de propagation de chaîne : l'étape initiale de Fenton (4) passerait par la formation d'un complexe  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{HO}_2^-)(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  ou  $[\text{Fe}(\text{HO}_2)(\text{H}_2\text{O})_6]^+$  qui se décomposerait en milieu acide en  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{HO}_2)_5]$  puis  $[\text{Fe}(\text{HO}_2)_6]$  (15). Dans les réactions 6, 22, 23 et 24 le fer oscille entre les formes  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  par réaction avec les radicaux  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2^-$  et  $\text{O}_2^-$ , tandis que les radicaux hydroxyles consomment le peroxyde d'hydrogène dans la réaction (25) et les radicaux hydroperoxydes produits sont en équilibre avec leur base conjuguée (26).
4. Les réactions de terminaison impliquant la recombinaison des radicaux entre eux (26 à 30).

**Tableau I.4** : Mécanisme réactionnel et constantes de décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalysée par  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ .

N°	Réaction	Constante de réaction ( $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ )	Référence
Hydrolyse $\text{Fe}^{3+}$			
(9)	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = [\text{Fe}(\text{OH})]^{2+} + \text{H}^+$	$3,9 \times 10^{-3}$	[85]
(10)	$\text{Fe}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O} = [\text{Fe}(\text{OH})_2]^+ + 2\text{H}^+$	$7,62 \times 10^{-7}$	[86]
(11)	$[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+} + \text{H}_2\text{O} = [\text{Fe}(\text{OH})_2]^+ + \text{H}^+$	$\text{pKa} = 3,6$	[87]
(12)	$[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} + \text{H}^+$	$\text{pKa} = 7,9$	[88]
(13)	$2 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O} = [\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+} + 2\text{H}^+$	$0,8 \times 10^{-3}$	[89]
(14)	$\text{Fe}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	$1 \times 10^{-12}$	[86]
Initiation			



(4)	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \cdot\text{OH}$	53	[88,90]
(15)	$[\text{Fe}(\text{HO}_2)(\text{H}_2\text{O})_5]^+ \rightarrow [\text{Fe}(\text{HO})(\text{H}_2\text{O})_5]^+ + \text{HO}_2\cdot$	-	[89]
(16)	$\text{Fe}^{3+} + 3/2 \text{H}_2\text{O}_2 = [\text{Fe}(\text{OH})(\text{HO}_2)]^+ + \text{H}^+$	$3,1 \times 10^{-3}$	[91]
(17)	$[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 = [\text{Fe}(\text{OH})(\text{HO}_2)]^+ + \text{H}^+$	$2,0 \times 10^{-4}$	[91]
(18)	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow [\text{Fe}(\text{HO}_2)]^{2+} + \text{H}^+$	$3,1 \times 10^{-3}$	[87]
(19)	$[\text{Fe}(\text{HO}_2)]^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2\cdot$	$2,3 \times 10^{-4}$	[87]
(20)	$[\text{Fe}(\text{OH})(\text{HO}_2)]^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2 + \text{HO}^-$	$2,7 \times 10^{-3}$	[91]
(21)	$[\text{Fe}(\text{HO}_2)]^{2+} + [\text{Fe}(\text{HO})]^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$5 \times 10^7$	[87]
Phase de propagation → Réactions des radicaux oxygénés			
(5)	$\text{Fe}^{2+} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	$4 \times 10^8$	[87,90,92]
(22)	$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^- + \text{H}^+$	$8 \times 10^5$	[87]
(23)	$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^+$	$< 2 \times 10^3$	[88,92]
(24)	$\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow [\text{Fe}(\text{HO}_2)]^{2+}$	$1,2 \times 10^6$	[88]
(6)	$\text{H}_2\text{O}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$3,0 \times 10^7$	[87,90]
(25)	$\text{O}_2^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HO}_2$	$1 \times 10^{10}$	[91]
Réactions de terminaison			
(26)	$\text{HO}_2\cdot + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$1,8 \times 10^6$	[87]
(27)	$\text{HO}_2\cdot + \text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{OH}^-$	$9,7 \times 10^7$	[91]
(28)	$\text{HO}_2\cdot + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$0,71 \times 10^{10}$	[93]
(29)	$\cdot\text{OH} + \text{O}_2^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{O}_2$	$1,01 \times 10^{10}$	[93]
(30)	$\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5,2 \times 10^9$	[93]

Parmi ces réactions, seule la réaction de propagation de chaîne dite de Fenton (4) est intéressante pour la production des radicaux  $\cdot\text{OH}$ .

#### I.4.5.4. Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton

##### i. Effet de la concentration des réactifs – rapport $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$

Une augmentation de la concentration en fer va accélérer la cinétique d'oxydation sans toutefois influencer le rendement de celle-ci. Au contraire, une élévation de la quantité de peroxyde d'hydrogène additionnée entraîne un accroissement de l'efficacité de dégradation sans influence notable sur la cinétique [94]. Une dégradation optimale avec une cinétique rapide peut donc être obtenue en augmentant la concentration des deux réactifs. Toutefois, travailler en présence d'un très grand excès de réactifs peut devenir un facteur limitant, le fer ferreux et le peroxyde d'hydrogène pouvant se comporter comme des pièges à radicaux.

**ii. Effet de pH**

La réaction de Fenton s'applique de façon optimale à un pH compris entre 2,5 et 4 [95]. En effet, en dessous du pH 2,5, trois mécanismes vont diminuer l'efficacité de la réaction : i) la formation de complexe ferreux, ii) l'inhibition de la réaction entre  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  [96], iii) l'accroissement à faible pH du rôle de piègeur de radicaux du peroxyde d'hydrogène. D'autre part au-delà de pH 5, la formation de complexes ferriques peut également inhiber la réaction.

**iii. Effet de la température**

Peu de travaux ont été menés afin d'évaluer l'influence de la température sur la réaction de Fenton. Toutefois, l'absence d'influence de ce paramètre a été notée lors de l'oxydation de l'acide *p*-hydrobenzoïque (gamme de 11 à 41°C). Ceci peut s'expliquer par le fait que l'étape d'inhibition du mécanisme radicalaire ne nécessite qu'une faible énergie d'activation [97].

**iv. Effet d'oxygène**

La présence d'oxygène dans le milieu réactionnel provoque une diminution du rendement quantique de la production de  $\text{Fe}^{2+}$  (prévenant de la réduction de  $\text{Fe}^{3+}$ ). Bulmer et Sulzberger (1999) ont étudié ce facteur dont l'objectif est de maintenir une concentration typique d'oxygène constante d'un système naturel [98].

Utset et *al* (2000) ont trouvé qu'on peut substituer le  $\text{H}_2\text{O}_2$  par l' $\text{O}_2$  dans le procédé Fenton, mais cette substitution ne peut être appliquée que dans des cas exceptionnels [98].

Dans n'importe quel procédé d'oxydation avancée, l'oxygène joue un rôle important dans la dégradation des polluants, en affectant les vitesses de dégradation, le type et la distribution des intermédiaires réactionnels et le niveau de la minéralisation du carbone organique [98].

**I.4.6. Procédé Fenton et dépollution des sols contaminés**

De nombreuses technologies de remédiation des sols pollués ont été mises en œuvre, impliquant l'utilisation seule ou combinée de procédés physiques, chimiques, biologiques et thermiques. Une dégradation plus vite et plus efficace des composés récalcitrants comme les HAP, peut être accomplie en utilisant les procédés d'oxydations avancées [102,107].

Le procédé Fenton qui fait partie des POA est largement étudié, la première étude sur la remédiation d'un sol pollué par des hydrocarbures en utilisant ce procédé, a été menée par Martens et Frankenberger en 1995 [110], en utilisant un surfactant.

Dans les deux dernières décennies, les traitements par procédé Fenton des sols pollués par des hydrocarbures ont émergés comme étant une technique très fiable, plusieurs études là-dessus ont été publiées [107,111-113]. Ces études ont été menées pour rehausser l'enlèvement des résidus contaminants dans le sol pollué [109].

Durant le couplage entre le procédé Fenton et le traitement biologique d'un sol pollué par des hydrocarbures, les radicaux hydroxyles réagissent avec les contaminants organiques à des taux près de leurs limites théoriques, contrôlés eux-mêmes par le taux de diffusion dans l'eau [105]. Ces réactions permettent de traiter les contaminants à un taux plus rapide que lors de la désorption ou les processus de dissolution [106].

Il a été établi que les réactions par Fenton mènent à des produits d'oxydation plus solubles dans l'eau et avec une meilleure disponibilité pour les microorganismes [102,105-108].

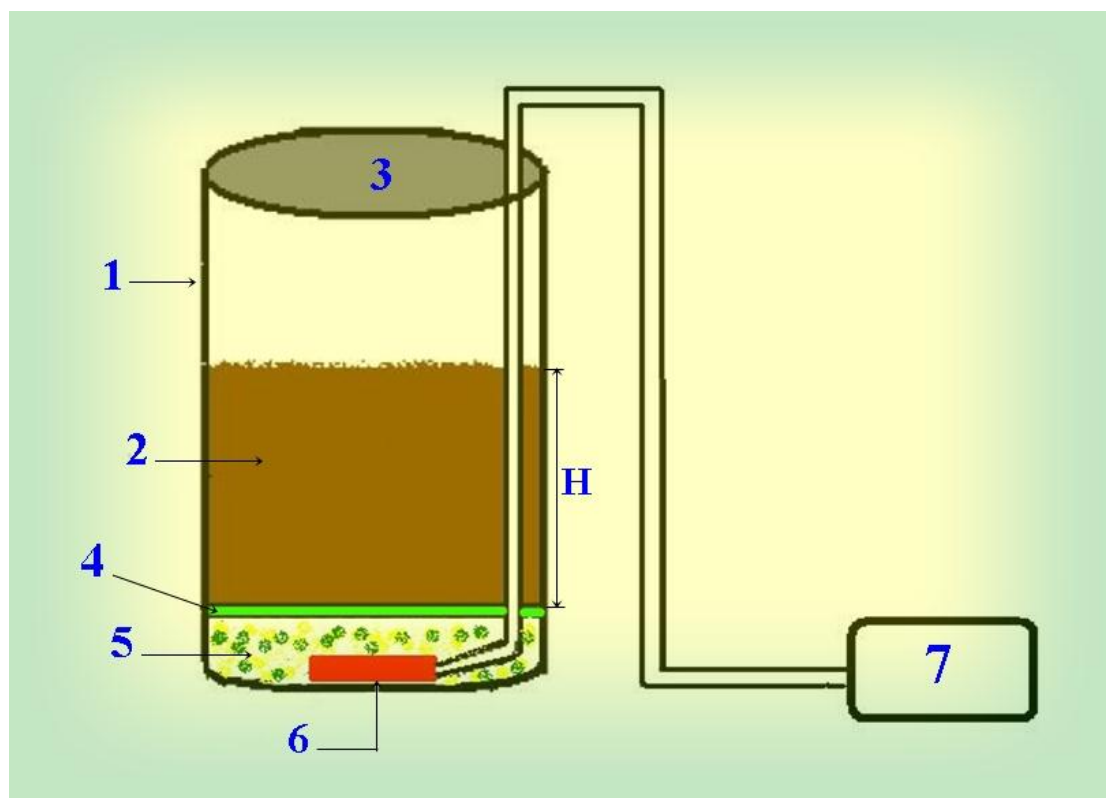
# PARTIE II

Matériel et Méthodes

Cette partie est consacrée à la description du matériel et des méthodes, utilisés pour le traitement d'un sol pollué par du gasoil sous des conditions aérobies, ainsi qu'aux méthodes d'analyses préliminaires de caractérisation du sol à analyser.

### II.1. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental schématisé sur la figure II.1, a été mis en place à l'échelle laboratoire. Il est composé essentiellement d'un réacteur à lit fixe aéré à l'aide d'un diffuseur d'air relié à une pompe d'aquarium. Le réacteur à lit fixe est un béccher d'une capacité d'un litre, d'un diamètre moyen de 9,5cm et d'une hauteur de 17cm, à l'intérieur duquel une couche de billes d'aquarium est surmontée d'un distributeur (toile en tissu), sur lequel repose la quantité de sol à traiter. L'aération (alimentation forcée) est assurée à l'aide d'un diffuseur immergé dans la couche de billes d'aquarium, la pompe d'aquarium peut délivrer deux débits d'aération.



**Figure II.1** : Schéma d'un bioréacteur aéré

1. Béccher ; 2. Sol à traiter ; 3. Couvercle ; 4. Distributeur ; 5. Support (billes d'aquarium) ; 6. Diffuseur d'air ; 7. Pompe d'aquarium ; H. Hauteur du sol à traiter

## **II.2. Etude du sol**

Le sol que nous avons pollué par le gasoil et sur lequel nous avons effectué nos expériences provient du prélèvement effectué à l'Ecole Nationale Polytechnique, selon la norme AFNORX31100. Au niveau du laboratoire, le sol est étalé à l'air libre pendant quelques heures pour être ensuite tamisé avec un tamis de 2mm afin d'éviter tout problème d'hétérogénéité.

### **II.2.1. Caractéristiques physico-chimiques du sol**

#### **II.2.1.1. Analyse granulométrique**

La répartition selon la taille est obtenue par l'analyse granulométrique par la méthode du tamisage (annexe 1). Cette opération consiste à placer un échantillon représentatif de particules solides dans un appareil de tamisage comportant plusieurs tamis d'ouvertures déterminées disposés dans le sens décroissant des ouvertures des mailles de haut en bas. Les particules dont les dimensions sont inférieures à celles des ouvertures traversent le tamis lorsqu'il est mis en vibration, alors que les plus grosses particules sont retenues. A la fin de l'opération, la masse du solide recueillie sur chacun des tamis est pesée.

#### **II.2.1.2. pH**

Le pH du sol est déterminé selon la norme (NF ISO 10 390) comme suit : 10g de terre fine est mélangée avec 25mL d'eau distillée dans un bécher haut de 100mL, on agite le mélange pendant quelques minutes, puis on le laisse reposer 2 heures. La lecture est effectuée à l'aide d'un pH-mètre.

#### **II.2.1.3. Conductivité**

On introduit 5g du sol dans un bécher de 100mL d'eau distillée, on agite pendant 5 minutes et on laisse le mélange reposer pendant 24 heures. On effectue la lecture de la conductivité sur un conductimètre.

#### **II.2.1.4. Humidité**

L'humidité est déterminée selon la norme (NF X 31-102). Le principe est un séchage à l'étuve à 105°C d'une masse donnée de l'échantillon du sol pendant 24

heures. L'humidité résiduelle (Hu) exprimée en pourcentage de l'échantillon du sol est égale à :

$$Hu(\%) = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100 \quad (\text{II.2-1})$$

Avec :

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

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

Hu : taux d'humidité (%).

#### II.2.1.5. Matière organique totale

La matière organique est mesurée selon la norme (NF-X31 071). Un échantillon de sol d'une masse bien précise est placé dans un bécher et mis dans l'étuve à 105°C pendant une heure, ensuite l'échantillon est introduit dans un four à 550°C pendant 20 minutes, la matière organique totale est égale à :

$$MO(\%) = \frac{m_2 - m_3}{m_1} \times 100 \quad (\text{II.2-2})$$

Avec :

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

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

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

MO : Matière organique en pourcentage (%).

#### II.2.1.6. Carbone organique

Selon la méthode Anne (norme NF ISO 14235), la détermination de la teneur en matière organique MO du sol passe par le dosage du carbone organique du sol qui se fait par oxydation à chaud avec une solution de bichromate de potassium en milieu sulfurique (source de chaleur). La quantité de bichromate doit être en excès par rapport à la quantité nécessaire à l'oxydation du carbone organique du sol. L'excès de bichromate de potassium qui n'a pas réagi est ensuite titré par une solution de sel de Mohr en présence de diphénylamine (annexe 3).

Le carbone organique est calculé à partir de la relation suivante :

$$CO(\%) = \frac{(Y-X) \times 0,615 \times \left(\frac{100}{V}\right) \times (100/P)}{1000} \quad (\text{II.2-3})$$

Avec :

$X'$  : volume de la solution de sel de Mohr utilisé pour doser l'échantillon de sol (mL) ;

$Y$  : volume de la solution de sel de Mohr utilisé pour le dosage du témoin (mL) ;

$P$  : poids de la prise d'essai (g) ;

$V'$  : volume de l'aliquote (20mL) ;

CO : carbone organique (%).

### II.2.1.7. Masse volumique

La masse volumique d'un sol consiste à définir le poids de celui-ci par unité de volume. Elle est déterminée par la méthode de l'éprouvette graduée (annexe 2), dont le principe consiste à introduire une masse bien déterminée du solide dans une éprouvette graduée et à combler les interstices avec de l'eau jusqu'à un certain volume. La masse totale du système  $m_T$  ainsi obtenue est :

$$m_T = m_S + m_P + m_{ex} \quad (\text{II.2-4})$$

Et le volume total du solide immergé est :

$$v_T = v_S + v_P \quad (\text{II.2-5})$$

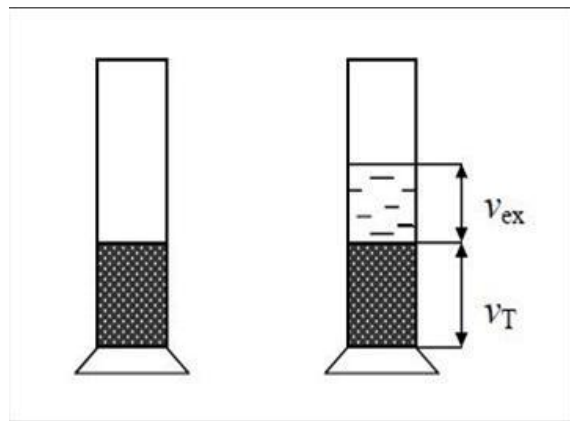
Avec :

$m_T$  : masse totale (g) ;

$m_S$  : masse du solide (g) ;

$m_P$  : masse de l'eau dans les pores (g) ;

$m_{ex}$  : masse de l'eau en excès (g) ;





$v_T$  : volume apparent du solide ( $\text{cm}^3$ ) ;

$v_S$  : volume du solide ( $\text{cm}^3$ ) ;

$v_P$  : volume d'eau emprisonné dans les pores ( $\text{cm}^3$ ).

La masse volumique du solide  $\rho_s$  s'écrit alors :

$$\rho_s = m_S / v_S = m_S / (v_T - v_P) \quad (\text{II.2-6})$$

Avec :

$$v_P = (m_T - m_S - m_{\text{ex}}) / \rho_{\text{eau}} \quad (\text{II.2-7})$$

Et :

$$m_{\text{ex}} = v_{\text{ex}} \times \rho_{\text{eau}} \quad (\text{II.2-8})$$

#### II.2.1.8. Perméabilité

Cet essai a été réalisé au sein du LCTP (Laboratoire Central des Travaux Publics) d'Hussein Dey à Alger. Selon la loi de Darcy, un échantillon est placé dans un moule cylindrique ayant une section "S" et une hauteur "L", qui est en contact d'une part d'un tube gradué ayant une section "s", et qui sert à alimenter l'échantillon par l'eau, et d'autre part d'un tube de collecte de l'eau dégagée du moule. L'échantillon est saturé au préalable par l'eau. L'eau dans le tube circule dans l'échantillon et on mesure le temps "t" nécessaire pour une baisse du niveau d'eau dans le tube de "h", qui est d'ailleurs la perte de charge.

On remarque que le niveau d'eau baisse avec une vitesse suffisamment lente, ce qui permet de supposer que le régime d'écoulement est permanent et d'appliquer ainsi la loi de Darcy. En mesurant les niveaux d'eau par rapport à celui du tube de sortie, aux instants  $t_1$  et  $t_2$ , soient  $h_1$  et  $h_2$ , on aura la perméabilité  $\beta$  qui est égale à :

$$\beta = \frac{s \times L}{S \times t} \ln \left( \frac{h_1}{h_2} \right) \quad (\text{II.2-9})$$

#### II.2.1.9. Nutriments

Les méthodes de dosage des nutriments sont effectuées après leur extraction de la matrice du sol (annexe 3).

#### **II.2.1.9.1. Nitrites**

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

#### **II.2.1.9.2. Nitrates**

Selon la norme (NF T 90 102), les nitrates sont transformés en dérivé nitro-phénol-sulfonique coloré au moyen d'acide sulfophénique par la méthode de réactif sulfophénique (annexe 3).

#### **II.2.1.9.3. Azote ammoniacal**

Selon la norme (NF 90-015), l'azote ammoniacal est dosé par le réactif de Nessler. En présence d'hydroxyde de potassium ou de sodium, il se produit une réaction entre les ions  $\text{NH}_4^+$  et le réactif de Nessler (iodo-mercure de potassium alcalin) avec formation d'un composé de coloration variant du rouge au brun. L'ajout dans le milieu réactionnel de tartrate double de potassium et de sodium a pour rôle d'éviter la formation d'un trouble dû à l'interférence du calcium et du magnésium présents dans la solution du sol (annexe 3).

#### **II.2.1.9.4. Phosphore**

Le phosphore est dosé selon la norme (NF EN 1189). Les ions ortho-phosphates en solution acide ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) et en présence d'ions molybdate d'ammonium et le tartrate double d'antimoine et de potassium, forment un complexe d'antimonyl-phosphomolybdate qui, après réduction par l'acide ascorbique, donne un complexe de molybdène fortement coloré en bleu susceptible d'un dosage colorimétrique à la longueur d'onde  $\lambda = 800$  nm (annexe 3).

## II.2.2. Caractéristiques bactériologiques du sol

### II.2.2.1. Méthode de dilution

Cette analyse est basée essentiellement sur le dénombrement de la population microbienne autochtone présente dans un échantillon du sol, en utilisant la méthode de dilution et ensemencement sur boîte de pétri.

#### ❖ Préparation des échantillons

Un échantillon de 1g de sol est mis dans un tube contenant 10mL d'eau physiologique stérile et la suspension est agitée pendant une minute. A partir de cette suspension, on récupère la solution mère et à partir de cette dernière, on prépare une série de dilutions dans des tubes à essai stériles contenant 9mL d'eau physiologique. Il s'agit de prélever 1mL de la solution mère à l'aide d'une micropipette stérile, que l'on transfère dans le premier tube d'eau physiologique pour obtenir une dilution de  $10^{-1}$ . 1mL est ensuite prélevé de ce premier tube pour être transféré dans un deuxième tube pour obtenir une dilution de  $10^{-2}$ , et ainsi de suite jusqu'à la dilution voulue.

#### ❖ Ensemencement sur boîtes de Pétri

1mL de chacune des dilutions est prélevé à l'aide de la micropipette stérile, et est mis dans une boîte de pétri. 10 à 15mL de gélose nutritive liquéfiée (température à 45°C) sont ensuite coulés dans les boîtes de pétri que l'on étale pour mélanger uniformément (par rotation et mouvement de huit) le milieu nutritif et l'inoculum. Laisser solidifier la gélose sur une surface à niveau plane. Après une inoculation de 24 à 48 heures à 30°C, les colonies développées sont dénombrées. Une moyenne des nombres de germes pour chaque dilution dénombrable est exprimée en unités formant les colonies UFC/g.

### II.2.2.2. Méthode gravimétrique

Cette méthode est utilisée pour déterminer la masse des micro-organismes présents dans le sol. Une quantité de 1g de sol est introduite dans 9mL d'eau physiologique stérile, la solution est ensuite agitée pendant 1h, puis laissée à décanter.

Un volume de 4ml est prélevé, pesé, puis mis dans l'étuve à 105°C pour le sécher jusqu'à obtention d'un poids constant.

### **II.2.3. Hydrocarbures du sol**

#### **II.2.3.1. Extraction des hydrocarbures**

L'extraction des hydrocarbures du sol a été réalisée dans un extracteur ultrason (firm Bioblock 88155) à température ambiante en utilisant le solvant dichlorométhane par la méthode de bi-lavage. Le mélange (dichlorométhane + extrait) est filtré au préalable, la détermination des hydrocarbures totaux (TPH) du sol est réalisée par pesée de l'extrait recueilli après évaporation du solvant en utilisant un rotavapor (firm Buchi Rotavapor R II) (annexe 5).

#### **II.2.3.2. Densité du gasoil**

La mesure de la densité du gasoil est effectuée à l'aide d'un densimètre à une température de 20°C (annexe 5).

#### **II.2.3.3. Demande chimique en oxygène**

Méthode de reflux en système fermé suivi d'un dosage par colorimétrie avec le bichromate de potassium, selon le centre d'expertise en analyse environnementale du Québec [99]. La matière oxydable contenue dans un échantillon est oxydée par chauffage à reflux en milieu fortement acide avec une quantité connue de bichromate de potassium dans un tube fermé. La consommation d'oxygène par l'échantillon provoque un changement de couleur dont l'absorbance est proportionnelle à la quantité de bichromate de potassium réduit et se mesure en équivalent d'oxygène (annexe 3).

#### **II.2.3.4. Demande biologique en oxygène**

La "Demande Biochimique en Oxygène" (DBO) dans un échantillon, est la quantité en oxygène consommée durant la dégradation des matières organiques par un procédé biochimique. Pour la détermination de ce paramètre il existe une méthode normalisée (norme NF EN 1899-1), qui consiste à utiliser un OxiTop de type AL606 (figure II.2), qui dispose d'une embase pour six flacons et d'une façade avant avec écran. L'appareil automatisé mémorise les valeurs de pression sur plusieurs jours.

Une fonction démarrage automatique permet d'utiliser des échantillons qui ne sont pas encore à la température 20°C. Chaque flacon a sa sonde de pression et il est possible de suivre l'évolution de consommation d'oxygène.

Le poste de mesure de la DBO consiste en un flacon d'échantillon et une sonde DBO, et constitue un système fermé. Dans le flacon, au dessus du volume d'échantillon, se trouve un volume de gaz ayant une quantité définie d'air. Au cours de la détermination de la DBO, les bactéries présentes dans l'échantillon consomment l'oxygène dissout dans l'échantillon. Celui-ci est remplacé par l'oxygène contenu dans le volume de gaz du flacon. Le dioxyde de carbone qui se forme alors est combiné chimiquement grâce à l'hydroxyde de potassium qui se trouve dans le joint caoutchouc du flacon. Ainsi, la pression diminue dans le système, celle-ci est mesurée par les sondes DBO et affichée directement comme valeur DBO en mg/L O<sub>2</sub> sur l'écran inférieur de l'appareil.



**Figure II.2** : Aperçu de l'appareil de mesure de la DBO.

#### II.2.4. Débit d'air

Le débit d'air entrant dans chaque réacteur a été assuré par une pompe d'aquarium à deux sorties avec deux débits différents, et est déterminé expérimentalement comme suit :

Dans une éprouvette de 1000mL remplie d'eau, on place un ou deux diffuseur(s) d'air relié(s) à une pompe d'aquarium, on renverse le système et on le plonge dans un sceau rempli d'eau. Après avoir mis la pompe en marche, on note le volume d'eau chassé par l'air dans l'éprouvette et le temps correspondant. Les résultats sont donnés dans l'annexe 6.

Le débit d'air est calculé comme suit :

$$Q = \frac{V}{t} \quad (\text{II.2-10})$$

Avec :

V : volume d'eau chassé par l'air (ml) ;

t : temps correspondant au volume d'eau chassé par l'air (s) ;

Q : débit d'air de la pompe (mL/s).

# PARTIE III

Résultats et discussion

L'objectif principal de ce travail est d'étudier l'influence du couplage d'un traitement chimique par oxydation Fenton, avec un traitement biologique, sur l'efficacité de la bioremédiation d'un sol pollué par du gasoil, dans un bioréacteur gaz solide sous des conditions aérobies. Le réactif Fenton est généré en mélangeant du peroxyde d'hydrogène (30% w/v), avec du fer en poudre selon différents rapports.

Ce travail est basé sur la biostimulation du sol pollué, par ajout de nutriments et d'eau et d'oxydant Fenton (peroxyde d'hydrogène + fer en poudre) en conditions aérobies. L'utilisation d'un échantillon témoin en l'absence du réactif Fenton s'est avérée nécessaire pour comparer avec les résultats de la dégradation du gasoil avec ceux obtenus dans le cas du couplage (oxydations avancée et biologique). Le suivi de la dépollution du sol artificiellement contaminé par du gasoil (1%) est effectué à partir des mesures de divers paramètres en cours d'expérimentation tels les hydrocarbures totaux (TPH), la demande chimique en oxygène (DCO) et la biomasse (matière sèche des microorganismes). Les essais sont réalisés dans des réacteurs gaz solide à lit fixe, avec des rapports molaires C/N/P de 100/10/1 et un taux d'humidité de 10%.

Dans le cadre de cette étude, nous avons opté pour différents rapports des réactifs Fenton (10/1, 50/1, 150/1, 200/1 et 0,14/0) en faisant varier la masse de fer en poudre ; la quantité de peroxyde d'hydrogène étant maintenue constante et égale à 0,05ml/g de sol sec. Nous avons également suivi l'évolution de la DBO dans le cas de microcosmes gaz solide liquide, pour les mêmes conditions que ceux cités précédemment.

### **III.1. Caractéristiques physico-chimiques du sol**

Les caractéristiques physico-chimiques du sol avant contamination par le gasoil sont présentées dans le tableau III.1.

La détermination de ces caractéristiques est d'une grande importance puisqu'elle nous donne une idée préliminaire sur le volume du sol, sur son occupation de l'espace pendant un traitement donné, sur les performances de l'aération et sur son comportement vis-à-vis de l'eau. Ceci permet également d'optimiser les paramètres nécessaires au bon déroulement de la biodégradation tels les nutriments, le pH et l'humidité.



**Tableau III.1** : Caractéristiques physico-chimiques du sol étudié.

$d_p$ ( $\mu\text{m}$ )	565	$\text{NO}_2^-$ (g/g) $\times 10^{-6}$	0,3
$\rho$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	1,785	$\text{NO}_3^{2-}$ (g/g) $\times 10^{-5}$	3,6
$\varepsilon$	0,55	$\text{NH}_4^+$ (g/g) $\times 10^{-5}$	4,54
Hu (%)	6,58	$\text{PO}_4^{3-}$ (g/g) $\times 10^{-6}$	2,2
pH	8,17	MO (%)	10,68
% sable	36	CO (%)	4,30
% limon	54	$\beta$ (cm/s)	$1,55 \times 10^{-6}$
% argile	10	Conductivité	139,9 $\mu\text{S}/\text{cm}$

\* : Résultats LCTP d'Hussein Dey, Alger.

Les résultats de mesure de la perméabilité et de l'analyse granulométrique par sédimentométrie (Laboratoire LCTP) couplés aux résultats de mesure effectués par tamisage (Laboratoire Génie Minier ENP) mettent en évidence un sol de texture limoneuse (limon fin). Les résultats de mesure du coefficient de perméabilité corroborent la texture limoneuse du sol étudié. En effet, il est établi que les sables fins, les limons (silts), les mélanges de sable, limon et argile présentent des coefficients de perméabilité compris entre  $10^{-8}\text{cm/s}$  et  $10^{-5}\text{cm/s}$  [125].

Ce type de sol est modérément perméable pour permettre le transfert entre les différentes phases et une bonne oxygénation.

Le pH du sol est légèrement alcalin dans l'intervalle optimal  $5 < \text{pH} < 9$ , et est donc favorable pour la croissance des bactéries autochtones dégradantes des hydrocarbures [114].

Les nutriments (N,P) sont présents en quantités insuffisantes, ce qui a nécessité l'ajout d'une source d'azote ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) et une source de phosphore ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ). Les quantités de chaque entité ont été évaluées sur la base du rapport molaire fixé à 100/10/1 [117].

Le taux d'humidité étant supérieur à 2% ; en dessous duquel aucune activité bactérienne n'est possible [126] ; est favorable pour un traitement biologique.

## III.2. Pollution du sol

La pollution du sol par le gasoil a été effectuée au niveau du laboratoire à raison de 10g de gasoil/kg de sol sec (soit 12,16mL/kg) [115].

Les échantillons des sols pollués sont humidifiés à 10% [116], et amendés en azote sous forme de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  et en phosphore sous forme de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  selon le rapport C/N/P : 100/10/1. Chaque bioréacteur comporte 320g d'échantillon de sol pollué, amendé et humidifié. Les échantillons de sol ont été conservés à la température ambiante dans une enceinte fermée pendant une semaine à l'abri de la lumière pour éviter les réactions d'oxydation et afin que la flore autochtone puisse s'adapter au milieu.

## III.3. Traitement du sol

### III.3.1. Vérification du pH

Le contrôle du pH pour les différents systèmes qui seront utilisés ultérieurement est aussi important, un pH trop basique ou trop acide peut limiter la croissance microbienne. Le pH du sol légèrement alcalin est peu affecté après pollution. L'ajout du phosphore sous forme de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  permet de limiter les variations du pH [108] tandis que l'ajout de peroxyde acidifie le sol. Pour cela, nous avons vérifié l'influence du réactif Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$ ) sur le pH du sol. Le pH est mesuré juste après introduction des réactifs Fenton et après 48 heures d'agitation dans le cas de 4 microcosmes (tableau III.2). Chaque microcosme (Erlen de 250mL) contient 30g d'échantillon de sol, 88,5mL d'eau distillée et différents rapports  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$ . Les microcosmes sont recouverts de papier aluminium pour éviter le phénomène de photo-oxydation. Les quantités et rapports des réactifs utilisés ont été choisis conformément aux travaux de *Lee et al.*, [108].

Les résultats de mesure du pH (tableau III.2) mettent en évidence l'acidification du milieu à la suite de l'addition du réactif Fenton. Des différences de pH peu significatives pourraient être attribuées à la quantité de fer mise en jeu. Après 48 heures d'agitation, le pH de sol est resté constant ; légèrement acides (6,3 ÷ 6,4) ; les microcosmes peuvent être le siège de réactions biologiques [100-102,108].

**Tableau III.2** : Gamme des valeurs de pH pour les différents rapports H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe

Rapport H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe	M <sub>sol</sub> (g)	V <sub>eau distillée</sub> (mL)	M <sub>Fe en poudre</sub> (g)	V <sub>H2O2</sub> (mL)	pH <sub>t=0</sub>	pH <sub>t=48h</sub>
10/1	30	88,5	0,0741	1,5	6,45	6,38
50/1	30	88,5	0,0148	1,5	6,35	6,38
150/1	30	88,5	0,0049	1,5	6,10	6,35
200/1	30	88,5	0,0037	1,5	6,05	6,40

### III.3.2. Dégradation du gasoil dans des colonnes de sol gaz solide

L'étude de la dégradation du gasoil par oxydations Fenton et/ou biologique dans des colonnes de sol gaz solide est réalisée pour différents rapports molaires des réactifs Fenton H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe, en utilisant deux témoins (absence de fer et absence de fer et de peroxyde d'oxygène), Ce sont des bioréacteurs à lit fixe montés à l'échelle laboratoire, d'une capacité de 1000mL de volume.

Six réacteurs sont utilisés simultanément (figure III.1) contenant chacun une quantité de sol similaire et reposant sur un support inerte (billes d'aquarium) de même hauteur. Le débit d'aération délivré par des pompes d'aquarium à l'aide d'un diffuseur immergé dans la couche de billes d'aquarium est le même pour les six systèmes.

Les systèmes ont été recouverts de papier aluminium pour éviter les réactions d'oxydation (photo-oxydation).

Pour s'assurer des conditions de fonctionnement d'un réacteur en lit fixe et minimiser les pertes de gasoil par évaporation et transport [31], nous avons opté pour le plus faible débit d'aération et par conséquent la plus faible vitesse d'aération ( $U_{\text{aération}} < U_{\text{mf}}$ ). Par ailleurs, l'air envoyé dans les colonnes de sol a été humidifié pour minimiser les pertes par évaporation.



**Figure III.1** : Dispositif expérimental avec les différents systèmes utilisés.

Après une semaine d'incubation, nous avons réajusté les concentrations de gasoil (10g/kg), d'azote et de phosphore par ajout des sources d'azote sous forme de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  et de phosphore sous forme de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , suivant le même rapport optimal C/N/P : 100/10/1 avant d'entamer le traitement

Des prélèvements d'échantillon de sol de 5g sont effectués tous les 5 jours, pour la détermination de la biomasse (matière sèche des microorganismes), des TPH et de la demande chimique en oxygène.

L'addition d'eau pour le maintien du taux d'humidité constant et égal à 10%, se faisait tous les 24-48heures.

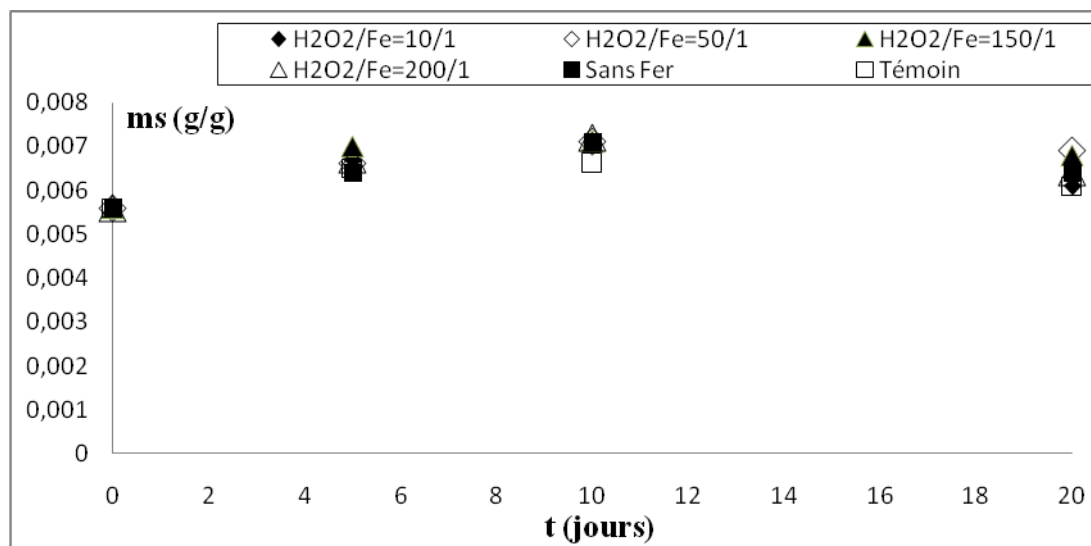
Le tableau III.3 représente les différents systèmes utilisés.

**Tableau III.3** : Les différents systèmes utilisés.

Systèmes	1	2	3	4	5	6
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe} = 10/1$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe} = 50/1$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe} = 150/1$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe} = 200/1$	Sans fer	Témoin
$H_{\text{sol}}$ (cm)	6	6	6	6	6	6
$M_{\text{sol}}$ (g)	320	320	320	320	320	320
$Q_{\text{air}}$ $\text{cm}^3/\text{s}$ )	16,79	16,79	16,79	16,79	16,79	16,79
$M_{\text{Fe}}$ (g)	0,7904	0,1579	0,0523	0,0395	0	0
$V_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (mL)	16	16	16	16	16	0

### III.3.2.1. Matière sèche $m_s$

Nous avons suivi dans le cadre de l'étude de la croissance bactérienne, l'évolution de la matière sèche en fonction du temps pour les différents systèmes étudiés (figure III.2).



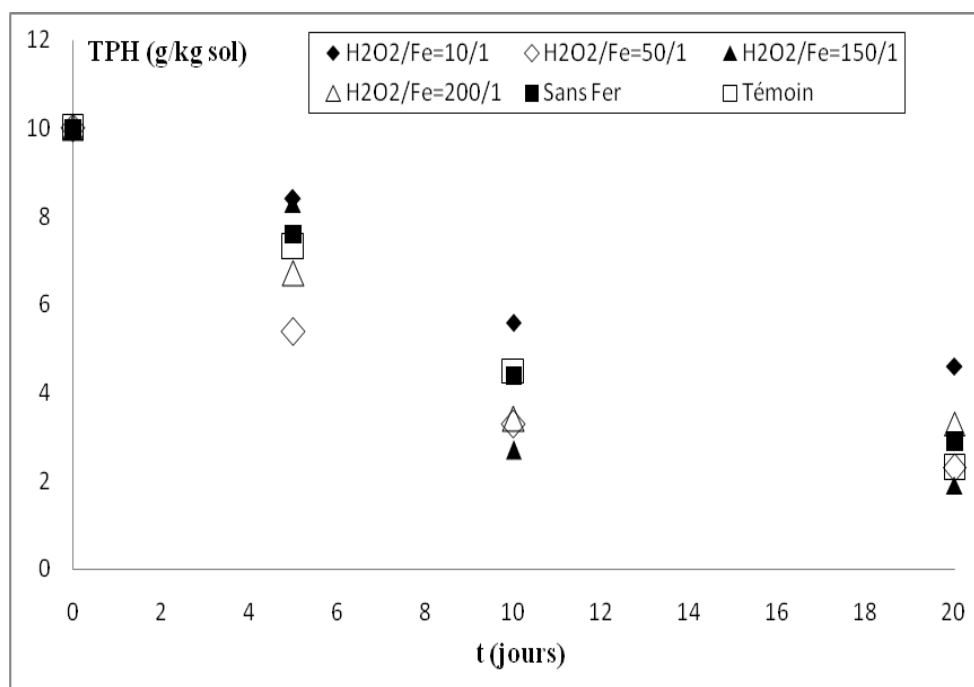
**Figure III.2** : Evolution de la matière sèche en fonction du temps pour les différents systèmes étudiés.

L'allure de l'évolution de la masse sèche dans le temps pour tous les systèmes est similaire et est plus ou moins constante. Ceci pourrait correspondre à une phase d'adaptation au milieu (réactifs Fenton et pH du sol). En effet, l'addition du peroxyde d'hydrogène a généré une acidification du milieu qui était initialement légèrement alcalin. D'autre part, la constance de la matière sèche et par conséquent la biomasse pourrait être attribuée à la toxicité du peroxyde d'hydrogène pour les microorganismes. Enfin, cette analyse met en évidence la présence de microorganismes dans le sol.

### III.3.2.2. Enlèvement du gasoil

#### III.3.2.2.1. Hydrocarbures totaux du gasoil

Le suivi de l'enlèvement du gasoil à partir de la détermination des hydrocarbures totaux du gasoil (TPH) dans le temps pour les différents systèmes (figure III.3), met en évidence une importante diminution de la teneur en gasoil les 10 premiers jours, en particulier pour les systèmes H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe de 50 et 150.



**Figure III.3** : Evolution des TPH en fonction du temps pour les différents systèmes.

Il est clair que le couplage oxydation avancée dégradation accélère le processus d'enlèvement du gasoil pour certains rapports  $H_2O_2/Fe$ . Les différences dans les concentrations des TPH pour les mêmes conditions d'aération, de taux d'humidité et du rapport C/N/P, découlent de la différence des rapports  $H_2O_2/Fe$  qu'il faudra optimiser.

Après 10 jours de traitement, la diminution des TPH se fait plus lentement pour se stabiliser ensuite. Les teneurs en TPH sont sensiblement identiques pour l'ensemble des systèmes à l'exception du rapport  $H_2O_2/Fe$  10/1, elles sont comprises entre 54% et 81%.

L'élimination du gasoil est due aux processus abiotiques (entraînement, volatilisation et oxydation Fenton) et biotiques (minéralisation complète et de métabolites). Toutefois, la contribution de l'activité bactérienne ne peut être évaluée en l'absence de systèmes abiotiques.

Plusieurs taux d'enlèvement des hydrocarbures du gasoil sont mentionnés dans la littérature [119,120]. Pour cela, nous avons jugé nécessaire d'estimer le taux d'enlèvement du gasoil pour chaque système.

Le taux d'enlèvement du gasoil est déterminé à partir de l'équation suivante :

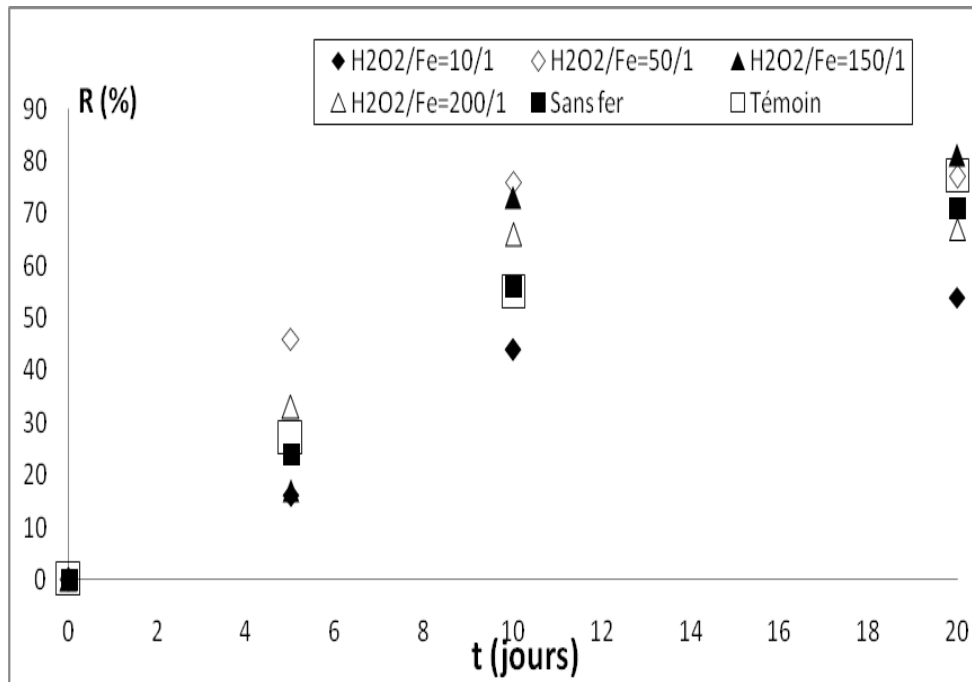
$$\text{Taux d'enlèvement du gasoil (\%)} = \frac{([TPH]_0 - [TPH])}{[TPH]_0} \quad \text{III.1}$$

Avec :

$[TPH]_0$  : concentration initiale du gasoil ;

$[TPH]$  : concentration du gasoil à l'instant  $t$ .

La figure III.4 représente les rendements d'enlèvement du gasoil au cours du temps pour les différents systèmes.



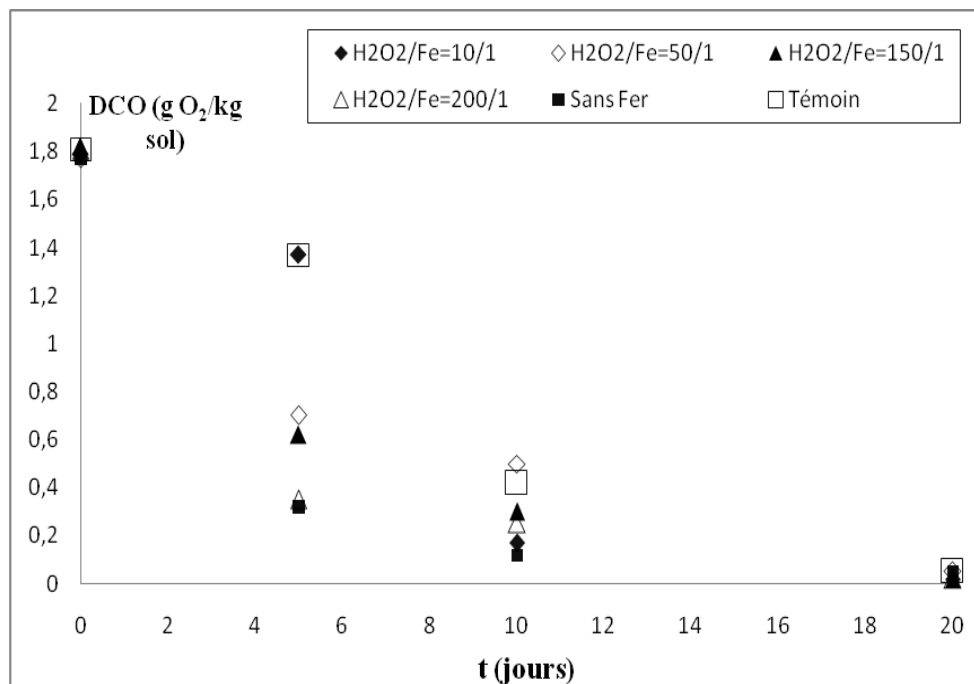
**Figure III.4** : Rendement d'élimination du gasoil au cours du temps pour les différents systèmes.

Il ressort de la figure III.4 que le rapport  $H_2O_2/Fe$  de 50/1 est optimal étant donné les rendements obtenus durant les 5 premiers jours et si l'on considère que la réaction d'oxydation est très rapide les 48 premières heures [100-107,113-115]. A partir du 5<sup>ème</sup> jour, le taux d'enlèvement augmente avec la diminution de la quantité de fer injectée, pour les rapports 10/1, 50/1 et 150/1 alors qu'il n'évolue pas pour le rapport 200/1. Ceci pourrait être expliqué par un phénomène d'inhibition dû à l'excès de peroxyde d'hydrogène.

Après 20 jours de traitement, les taux de dégradation varient entre 54% et 81%.

### III.3.2.2.2. Demande chimique en oxygène

Le suivi de l'enlèvement du gasoil a été également déterminé à partir de la demande chimique en oxygène au cours du temps. Cette mesure correspond à une estimation des matières oxydables présentes dans le sol, quelle que soit leur origine, organique ou minérale. L'évolution de la DCO au cours du temps est représentée sur la figure III.5.



**Figure III.5** : Evolution de la demande chimique en oxygène en fonction du temps pour les différents systèmes.

La diminution de la DCO pour les différents systèmes est très importante au début ; le même résultat étant observé dans le cas des TPH. Cette diminution est d'autant plus importante que la teneur en fer est faible en présence de peroxyde d'hydrogène. Au-delà du 5<sup>ème</sup> jour, on observe un ralentissement de la DCO qui pourrait être attribuée à la présence de métabolites et/ou sous produits de la réaction Fenton inoxydables au bichromate de potassium.

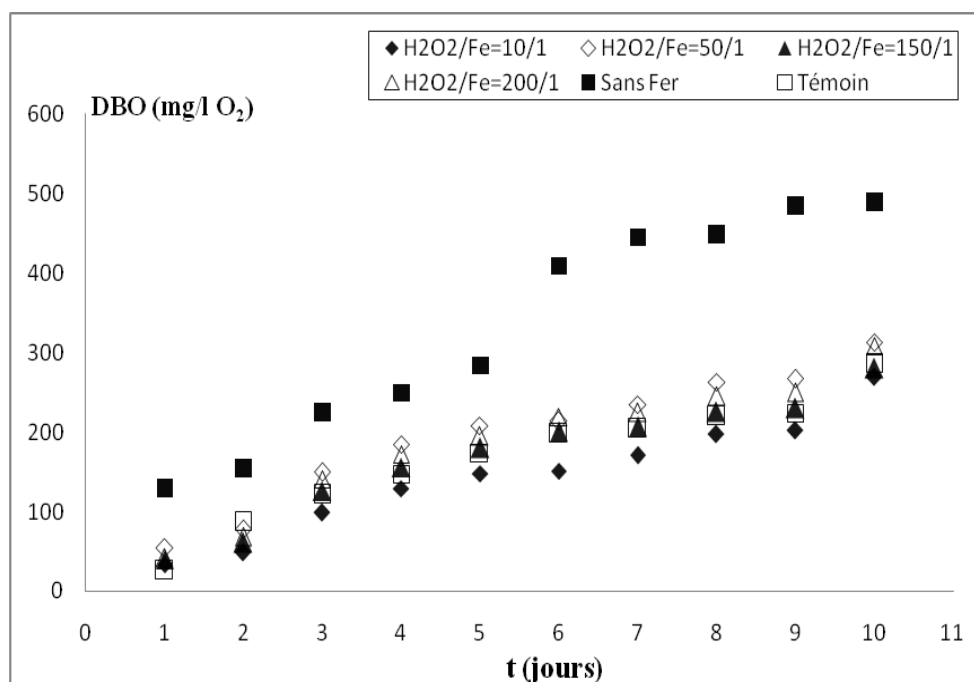
### III.3.3. Dégradation du gasoil dans des microcosmes gaz solide liquide

Parallèlement au traitement dans les bioréacteurs à lit fixe (gaz solide), nous avons procédé au traitement par oxydations Fenton et biologique dans des microcosmes gaz solide liquide pour les mêmes conditions d'essais. La dégradation du gasoil est quantifiée à partir de la demande biologique en oxygène (DBO).



Nous avons suivi la demande biologique en oxygène au cours du temps pour une période d'essai de 10 jours, pour mettre en évidence la faisabilité du procédé Fenton et la présence d'une activité bactérienne. En effet, s'il y'a demande biologique en oxygène pour les différents systèmes étudiés, il est clair que les microorganismes existent dans le domaine de pH  $6,3 \pm 6,4$  et qu'il y a oxydation biologique.

L'examen de la DBO (figure) met en évidence :



**Figure III.6 :** Evolution de la DBO dans le temps pour les différents systèmes étudiés.

Le peroxyde d'hydrogène stimule davantage la demande biologique en oxygène comparé à l'influence des nutriments seuls ou en présence de réactifs Fenton indépendamment du rapport  $H_2O_2/Fe$ . On remarque en effet une activité bactérienne beaucoup plus intense en absence de fer en poudre comparé au témoin, où la biostimulation est générée uniquement par l'addition d'azote et du phosphore sous forme de  $NH_4Cl$  et  $KH_2PO_4$  respectivement.

L'oxydation du gasoil passe par deux étapes dans le cas particulier où le peroxyde d'hydrogène agit seul. Elle est plus importante à partir du 6<sup>ème</sup> jour dans les microcosmes. En effet, plus la DBO est importante, plus il y'a activité bactérienne et oxydation biologique. Toutefois, une demande biologique en oxygène élevée révèle une quantité résiduelle des hydrocarbures du gasoil plus importante comparée aux autres systèmes.

Ces résultats mettent en évidence que l'addition des réactifs Fenton n'affecte probablement pas l'activité bactérienne. Toutefois, les rapports adoptés au cours de cette étude devraient être revus pour améliorer et accroître la croissance microbienne, et par conséquent le taux de biodégradation.

#### III.4. Cinétique de dégradation du gasoil

Plusieurs études indiquent que la biodégradation des hydrocarbures est régie par un modèle cinétique du premier ordre [121,122]. *Arrar et al.* [123] et *Sarkar et al.* [124] ont montré que la cinétique de dégradation des hydrocarbures du gasoil peut également suivre une cinétique du deuxième ordre. *Khalladia et al.* [115] ont étudié les deux modèles cinétiques d'enlèvement du gasoil.

Afin de comparer les résultats, une étude cinétique a été faite en utilisant un simple modèle, l'oxydation des hydrocarbures avec le procédé du Fenton peut être représentée par :

$$\frac{d[\text{TPH}]}{dt} = -k[\text{TPH}]^m \quad \text{III.2}$$

L'intégration de cette réaction pour  $m = 1$  et  $2$  donne :

$$\ln \frac{[\text{TPH}]}{[\text{TPH}]_0} = -k_1 \times t \quad \text{III.3}$$

$$\frac{1}{[\text{TPH}]} = (k_2 \times t) + \frac{1}{[\text{TPH}]_0} \quad \text{III.4}$$

Avec :

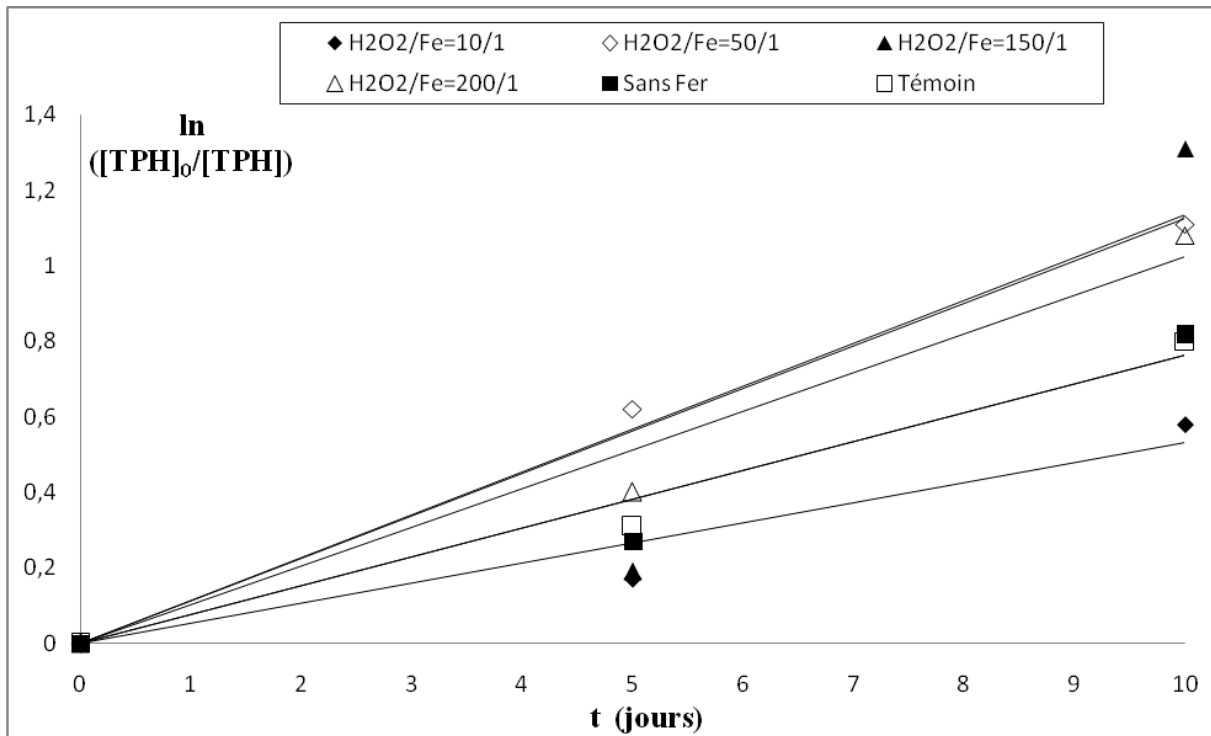
$[\text{TPH}]_0$ : concentration initiale du gasoil (g/kg) ;

$[\text{TPH}]$ : concentration du gasoil à un instant  $t$  (g/kg) ;

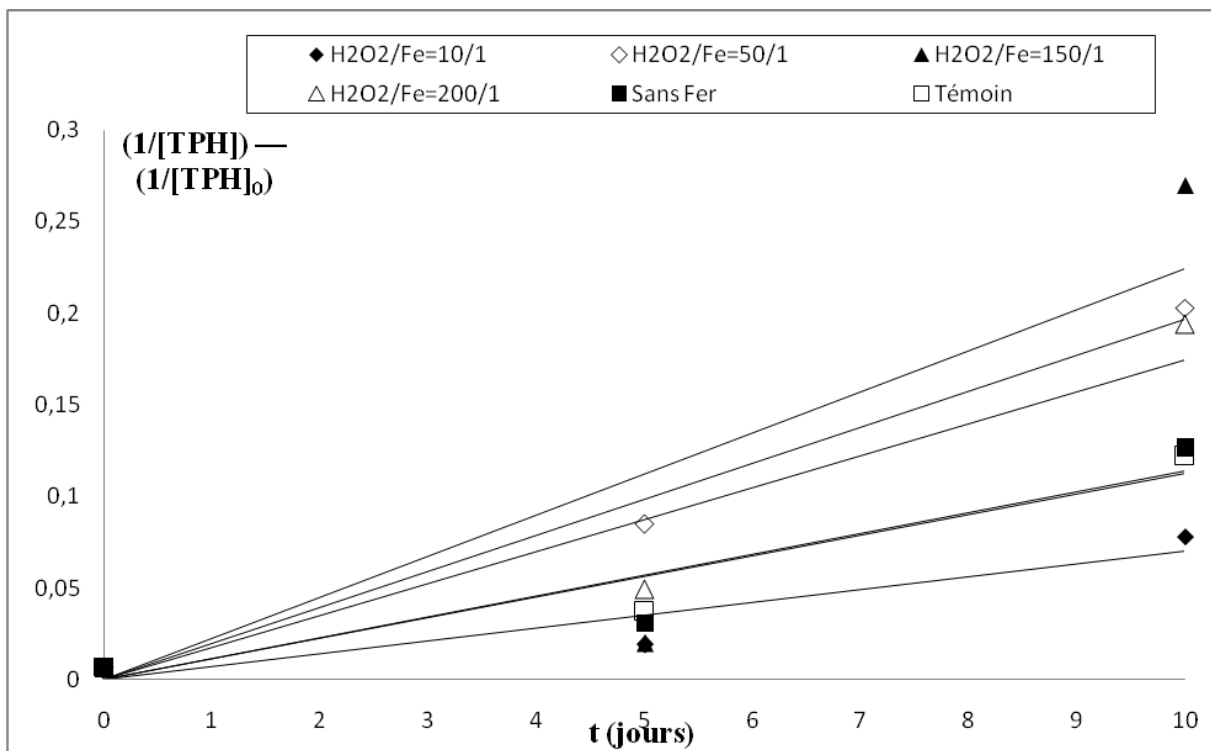
$m$  : ordre de la réaction ;

$k$  : constance de la vitesse de la réaction.

Le tracé des courbes  $\ln ([\text{TPH}]_0/[\text{TPH}])$  et  $(1/[\text{TPH}]) - (1/[\text{TPH}]_0)$  en fonction du temps, pour les différents systèmes étudiés, mettent en évidence des droites de pentes respectives  $k_1$  et  $k_2$ .



**Figure III.7 :** Cinétique de dégradation du premier ordre pour les différents systèmes étudiés.



**Figure III.8 :** Cinétique de dégradation de second ordre pour les différents systèmes étudiés.

Les valeurs des constantes de vitesse  $k_i$  et des coefficients de régression  $R^2$  sont données dans le tableau III.4.

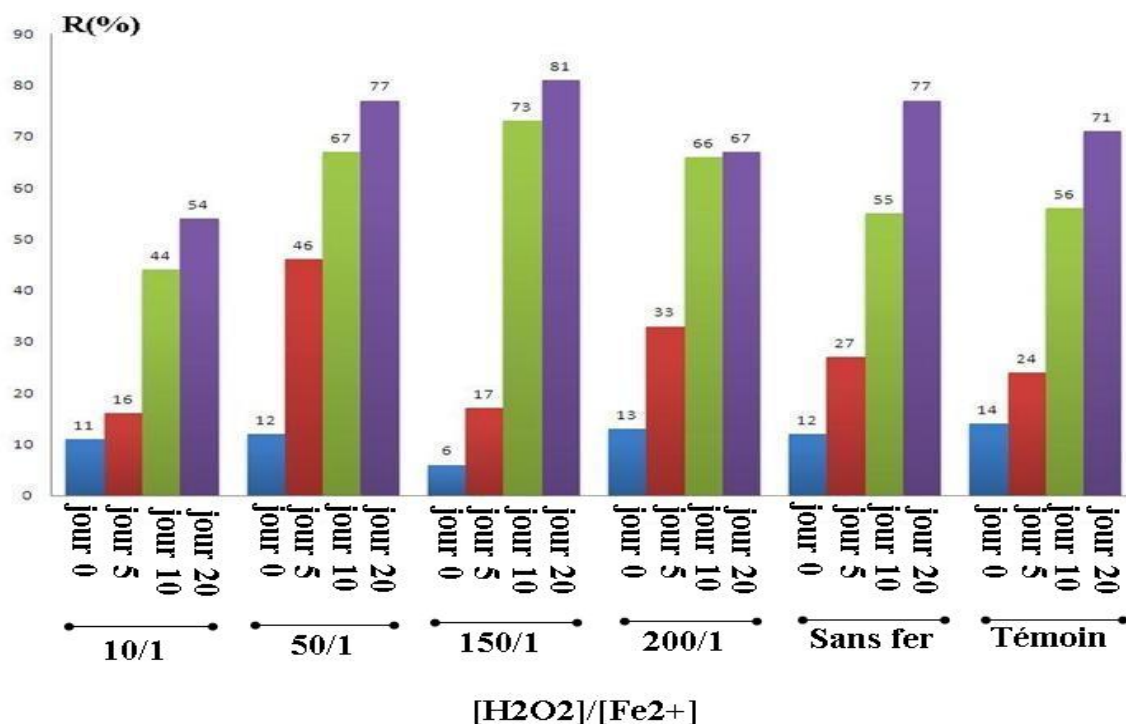
**Tableau III.4 :** Constantes cinétiques d'enlèvement du gasoil.

Système		Cinétique du premier ordre		Cinétique du deuxième ordre	
		$k_1(j^{-1})$	$R^2$	$k_2(kg/g.j)$	$R^2$
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe	10/1	0,042	0,920	0,006	0,942
	50/1	0,083	0,873	0,017	0,982
	150/1	0,090	0,871	0,021	0,913
	200/1	0,066	0,744	0,011	0,766
Sans fer		0,065	0,961	0,012	0,972
Témoin		0,074	0,944	0,015	0,948

L'examen des coefficients de corrélation met évidence que les deux modèles cinétiques décrivent bien la dégradation du gasoil à l'exception peut être du système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe=200/1. Les constantes cinétiques mettent en évidence que les systèmes H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe : 50/1 100/1 accélèrent davantage le processus de dégradation comparés aux autres systèmes et en particulier au témoin. Cette augmentation varie entre 12 et 22% si on considère la cinétique du 1<sup>er</sup> ordre et entre 13 et 40% si on considère la cinétique du 2<sup>ème</sup> ordre. Les résultats de la cinétique de dégradation corroborent les résultats de la dégradation. Ces valeurs sont dans le même ordre de magnitude que ceux donnés par la littérature [108].

### III.5. Optimisation du rapport optimal des réactifs du procédé Fenton

Le rapport  $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$  est connu comme étant un facteur important dans l'efficacité du procédé Fenton, la figure III.8 représente le rendement d'élimination des hydrocarbures en fonction du rapport molaire  $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ , l'efficacité de l'oxydation varie entre 54% et 81% au bout de 20 jours de traitement.



**Figure III.9 :** Optimisation du rapport  $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$  et son influence sur l'efficacité du procédé Fenton.

L'élimination maximale (81%) a été obtenue pour un rapport  $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$  de 150/1, donc avec moins de fer. Par contre, le rendement d'enlèvement le plus faible a été enregistré pour un rapport  $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$  de 10/1, donc en cas d'excès de fer, cela peut être expliqué par une consommation "improductive" des radicaux hydroxyles qui ne réagissent pas avec les contaminants organiques. La matière organique du sol peut également réduire l'efficacité du procédé Fenton, en rivalisant avec les contaminants pour se lier aux radicaux hydroxyles ou bien en catalysant la décomposition du peroxyde d'hydrogène [113].

Le système sans fer, montre qu'une partie du fer présent dans le sol agit comme catalyseur dans la dégradation des hydrocarbures du gasoil en présence du peroxyde d'hydrogène. C'est pourquoi, on remarque que l'efficacité de dégradation des hydrocarbures diminue de façon significative en l'absence de fer.

De la même façon, il peut en résulter d'un excès de  $H_2O_2$  une consommation "improductive" des radicaux hydroxyles, qui donne lieu à une oxydation moins efficace, c'est le cas du rendement d'élimination pour un rapport  $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$  de 200/1.

Avec un rapport  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$  de 50/1, nous avons trouvé le même rendement d'élimination qu'avec le traitement biologique seul (témoin), ce qui veut dire qu'on peut avec l'utilisation de doses modérés de réactifs, réaliser le couplage entre les deux procédés et obtenir un taux d'élimination acceptable, tout en minimisant l'impact sur l'environnement et les coûts.

Enfin, ces résultats mettent une amélioration de l'efficacité de la dégradation du gasoil de 5% et qui pourrait nettement plus importante si on devait considérer les taux de biodégradation en utilisant des systèmes abiotiques et biotiques. Par ailleurs, la fraction de HAP dans le gasoil ; principaux contaminants visés par l'oxydation Fenton ; n'excède les 30%. Par ailleurs, le choix des rapports  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  a été dicté par les moyens et conditions de travail au laboratoire, qu'il s'agit d'élargir dans une première partie en maintenant toujours la quantité de peroxyde d'hydrogène constante. Dans une deuxième partie, on peut préconiser de varier la quantité de peroxyde d'hydrogène pour une quantité optimale de fer en poudre.

# CONCLUSION GÉNÉRALE



« Un voyage d'un millier de kilomètre commence avec le premier pas,  
si tu es capable de commencer, tout va bien,  
le carburant viendra en son temps. »

L'objectif principal de ce travail est d'étudier la faisabilité, et l'influence du couplage de l'oxydation avancée et biologique, comparée à l'oxydation biologique sur l'efficacité du traitement d'un sol pollué par du gasoil (1%) sous des conditions aérobies.

A cet effet, les essais sont réalisés dans six réacteurs à lit fixe ( $m_s=320\text{g}$ ,  $U_{\text{aération}} < U_{\text{mf}}$ ,  $H=10\%$ ) gaz solide et six microcosmes ( $m_s=40\text{g}$ ,  $\beta=0,19\text{v/v}$ ). Le sol pollué par du gasoil (1%) a été au préalable amendé en azote et phosphore selon un rapport molaire C/N/P de 100/10/1. Différents rapports molaires  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$  (10/1, 50/1, 150/1, 200/1, 0,14/0 et 0/0) ont été utilisés.

L'addition de peroxyde d'hydrogène et de fer en poudre affecte le pH du sol pollué et entraîne le passage d'un milieu légèrement alcalin à un milieu faiblement acide entre 6,3 et 6,4.

Le traitement en microcosmes met en évidence une activité biologique dans les différents systèmes. La demande biologique est plus importante en l'absence de fer et est pratiquement similaire pour les systèmes  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe} = 10/1, 50/1, 150/1, 200/1$  et le témoin  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe} = 0/0$ .

Le suivi de l'efficacité du traitement en lit fixe est réalisé à partir des mesures de TPH par gravimétrie et de DCO. Après 20 jours de traitement, il ressort que le taux d'enlèvement le plus faible du gasoil (54%) est enregistré pour le rapport  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  de 10/1. En revanche, les meilleurs rendements d'enlèvement du gasoil de 77 et 81% sont obtenus pour des rapports molaires de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  de 50/1 et 150/1.

L'oxydation avancée couplée à l'oxydation biologique dans les conditions optimums (81%) n'améliore pas le rendement de dégradation du gasoil comparée à l'oxydation biologique (77%). A l'inverse, elle accélère le processus de dégradation au début du traitement.

L'addition du fer en présence de peroxyde d'hydrogène est nécessaire pour améliorer l'enlèvement des hydrocarbures du gasoil mais au-delà d'une concentration seuil, le fer en



excès inhibe probablement le rendement de l'oxydation avancée et par conséquent le taux d'élimination du gazoil (TPH).

Les résultats de mesure de la DCO corroborent ceux obtenus par gravimétries tandis que les résultats de mesure de la biomasse à partir de la matière sèche mettent en évidence l'existence de la biomasse qui reste pratiquement constante dans tous les systèmes. Il est clair que la nature du sol et le potentiel initial du sol en microorganismes affecte la croissance microbienne.

Cette étude met en évidence la faisabilité de l'oxydation avancée et biologique simultanément. Toutefois, il reste encore à déterminer les conditions optimales pour différents rapports  $H_2O_2/Fe$  en variant aussi bien la quantité de fer que la quantité de peroxyde et en considérant des systèmes biotiques et abiotiques pour les mêmes conditions d'essai.

L'oxydation par le procédé Fenton diminue la toxicité du sol et permet de vaincre le pouvoir récalcitrant des contaminants, pour ensuite permettre aux microorganismes de dégrader ces contaminants avec une meilleure efficacité. Ce couplage entre les deux procédés de traitements, permet de concevoir des processus de traitement du sol complets.

# RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [1]: Cázalas F., Gautron, R., (1993), Maîtriser les pollutions. Les éditions de l'environnement. Paris 307p.
- [2]: Kohler, D., (1991), Espaces sous hautes surveillance dans la Ruhr, Etudes foncières n°52, pp40-46.
- [3]: Bliefert C., Perraud R., 2001. Chimie de l'environnement : Air, eau, sols, déchets. De Boeck, 496 p.
- [4]: Calvet R., 2003. Le sol : Propriétés et fonctions. Constitution, structure, phénomènes aux interfaces, Volume 1. Editions France agricole, Dunod, 455 p.
- [5]: Abu-Ashour J., Joy D.M., Lee H., Whiteley H.R., Zelin S., 1994. Transport of microorganisms through soils. *Water, Air and Soil Pollution*, 75(1-2), 141-158
- [6]: Rong X., Huang Q., He X., Chen H., Cai P., Liang W., 2008. Interaction of *Pseudomonas putida* with kaolinite and montmorillonite : A combination study by equilibrium adsorption, ITC, SEM and FTIR. *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, 64(1), 49-55
- [7]: Schaetzl R.J., Anderson S., 2005. Soils Genesis and Geomorphology. Cambridge University Press, 817 p.
- [8]: Musy A., Soutter M., 1991. Physique du sol. Presses polytechniques et universitaires romandes, 335 p.
- [9]: Ricklefs R.E., Miller G.L., 2005. Ecologie. De Boeck, 821 p.
- [10]: Mirsal I.A., 2008. Soil Pollution : Origin, Monitoring and Remediation. Springer, 312 p.
- [11]: Yaron B., Calvet R., Prost R., 1996. Soil pollution : Processes and Dynamics. Springer, 313 p.
- [12]: Wiedemeier T.H., Rifai H.S., Newell C.J., Wilson J.T., 1999. Natural attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface. Wiley, 617 p.
- [13]: Surridge A.K.J., Wehner F.C., Cloete T.E., 2009. Bioremediation of polluted soil, Advances in applied bioremediation. *Soil biology*, 17, 103-121
- [14]: Neilson, A. H. and Allard, A.-S. (2008). Environmental degradation and transformation of organic chemicals. Boca Raton (Florida), CRC Press, Taylor and Francis Group. pp 736
- [15]: Berthelin, J., Leyval, C. and Toutain, F. (1994). Biologie des sols : rôle des organismes dans l'altération et l'humification. Pédologie 2. Constituants et propriétés du sol. M. Bonneau and B. Souchier. Paris, Masson: 143-237.

- [16]: Labana, S., Kapur, M., Malik, D. K., Prakash, D. and Jain, R. K. (2007). Diversity, biodegradation and bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental bioremediation technologies*. S.N. Singh and R.D. Tripathi. Berlin, Springer: 409-443.
- [17]: Cerniglia, C. E. (1992). "Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons." *Biodegradation* 3: 351-368.
- [18]: Coates, J. D., Woodward, J., Allen, J., Philp, P. and Lovley, D. R. (1997). "Anaerobic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons and alkanes in petroleum-contaminated marine harbor sediments." *Appl. Environ. Microbiol.* 63(9): 3589-3593.
- [19]: Meckenstock, R. U., Annweiler, E., Michaelis, W., Richnow, H. H. and Schink, B. (2000). "Anaerobic Naphthalene Degradation by a Sulfate-Reducing Enrichment Culture." *Appl. Environ. Microbiol.* 66(7): 2743-2747.
- [20]: Zhang, X., Sullivan, E. R. and Young, L. Y. (2000). "Evidence for aromatic ring reduction in the biodegradation pathway of carboxylated naphthalene by a sulfate reducing consortium." *Biodegradation* 11: 117-124.
- [21]: Rockne, K. J. and Strand, S. E. (1998). "Biodegradation of Bicyclic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Anaerobic Enrichments." *Environmental Science & Technology* 32(24): 3962-3967.
- [22]: Rockne, K. J., Chee-Sanford, J. C., Sanford, R. A., Hedlund, B. P., Staley, J. T. and Strand, S. E. (2000). "Anaerobic Naphthalene Degradation by Microbial Pure Cultures under Nitrate- Reducing Conditions." *Appl. Environ. Microbiol.* 66(4): 1595-1601.
- [23]: Iqbal, J., Metosh-Dickey, C. and Portier, R. J. (2007). "Temperature effects on bioremediation of PAH and PCB contaminated south louisiana soils: a laboratory mesocosm study." *Journal of Soils and Sediments* 7(3): 153-158.
- [24]: Kästner, M., Breuer-Jammali, M. and Mahro, B. (1998). "Impact of inoculation protocols, salinity, and pH on the degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and survival of PAH-degrading bacteria introduced into soil." *Applied and Environmental Microbiology* 64(1): 359-362.
- [25]: Viñas, M., Sabaté, J., Espuny, M. J. and Solanas, A. M. (2005). "Bacterial community dynamics and polycyclic aromatic hydrocarbons degradation during bioremediation of heavily creosote-contaminated soil." *Applied and Environmental Microbiology* 71(11): 7008-7018.

- [26]: Antizar-Ladislao, B., Spanova, K., Beck, A. J. and Russell, N. J. (2008). "Microbial community structure changes during bioremediation of PAHs in an aged coal-tar contaminated soil by in-vessel composting." *International Biodeterioration & Biodegradation* 61(4): 357-364.
- [27]: Barooah M. et Borthakur H. P.; Biodegradation of hydrocarbon in soil of upper Assam ; Journal of the Indian Society of Soil Science, Vol.47, N°1, (1999) pp 62-67.
- [28]: J. Sabate, M. Vinas et A. M. Solanas, Laboratory-scale bioremediation experiments on hydrocarbon-contaminated soils, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 54 (2004) P19-25.
- [29]: J. Møller, H. Gaarn, T. Steckel, E. B. Wedebye et P. Westermann, Inhibitory effects on degradation of diesel oil in soil-microcosms by a commercial bioaugmentation product, *Bulletin Environmental Contaminant Toxicology*, 54 (1995) P913-918.
- [30]: B. L. Hoyle, K. M. Scow, G. E. Fogg et J. L. Darby, Effect of carbon: nitrogen ratio on kinetics of phenol biodegradation by *Acinetobacter johnsonii* in saturated sand, *Biodegradation*, Vol.6 N°4 (1995) P283-293.
- [31]: J. Arrar, Etude d'un réacteur fluidisé à jet central ascendant gaz-solide. Application au traitement d'un sol pollué par du gasoil, Thèse de doctorat, Ecole nationale polytechnique, Alger, (2007).
- [32]: Herbes, S. E. (1981). "Rates of Microbial Transformation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water and Sediments in the Vicinity of a Coal-Coking Wastewater Discharge." *Applied and Environmental Microbiology* 41(1): 20-28.
- [33]: Huang, H., Bowler, B. F. J., Oldenburg, T. B. P. and Larter, S. R. (2004). "The effect of biodegradation on polycyclic aromatic hydrocarbons in reservoirized oils from the Liaohe basin, NE China." *Chemosphere* 35: 1619-1634.
- [34]: Teng, Y., Luo, Y., Ping, L., Zou, D., Li, Z. and Christie, P. (2009). "Effects of soil amendment with different carbon sources and other factors on the bioremediation of an aged PAH contaminated soil." *Biodegradation* In Press.
- [35]: Chen, J. L., Au, K. C., Wong, Y. S. and Tam, N. F. Y. "Using orthogonal design to determine optimal conditions for biodegradation of phenanthrene in mangrove sediment slurry." *Journal of Hazardous Materials* In Press, Corrected Proof.

- [36]: Amellal, N., Portal, J. M. and Berthelin, J. (2001). "Effect of soil structure on the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons within aggregates of a contaminated soil." *Applied Geochemistry* 16: 1611-1619.
- [37]: Johnsen, A. R., Wick, L. Y. and Harms, H. (2005). "Principles of microbial PAH-degradation in soil." *Environmental Pollution* 133: 71-84.
- [38]: Abbondanzi, F., Campisi, T., Focanti, M., Guerra, R. and Iacondini, A. (2005). "Assessing degradation capability of aerobic indigenous microflora in PAH-contaminated brackish sediments." *Marine Environmental Research* 59: 419-434.
- [39]: West, C. C. and Harwell, J. H. (1992). "Surfactants and subsurface remediation." *Environmental Science & Technology* 26(12): 2324-2330.
- [40]: Eriksson, M., Dalhammar, G. and Borg-Karlson, A. K. (2000). "Biological degradation of selected hydrocarbons in a old PAH/creosote contaminated soil from a gas work site." *Applied Microbiology and Biotechnology* 53: 619-626.
- [41]: Marchal R., Penet S., Solano-Serena F. et Vandecasteele J. P.; Gasoline and diesel oil biodegradation ; *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, 58 (4) (2003), pp 441-448.
- [42]: Vandecasteele J. P., Fayolle F., Marchal R., Chauvaux S., Béguin P. et Monot F.; Biodégradation des produits pétroliers. Le cas des essences et des éthers carburants ; *Bull. Soc. Fr. Microbiol.*, 16 (3) (2001), pp 184-189.
- [43]: Brinkmann D., Röhrs J. et Schügerl K.; Bioremediation of diesel contaminated soil in a rotating bioreactor. Influence of oxygen saturation ; *Chem. Eng. Technol.*, 21 (2) (1998), pp 168-172
- [44]: Ghazali M., Rahman R. N. Z. A., Salleh A. B. et Basri M.; Biodegradation of hydrocarbon in soil by microbial consortium ; *International Biodeterioration & Biodegradation*, 54 (2004), pp 61- 67.
- [45]: Fotinich A., Dhir V. K. et Lingineni S.; Remediation of simulated soils contaminated with Diesel ; *Journal of Environmental Engineering*, (1999) pp 36-46.
- [46]: Berry K. A. T. et Burton D. L.; Natural attenuation of diesel fuel in heavy clay soil ; *Canadian Journal of Soil Science*, Vol.77 (1997) pp 469-477.
- [47]: Boopathy R.; Use of anaerobic soil slurry reactors for the removal of petroleum hydrocarbons in soil ; *International Biodeterioration & Biodegradation*; 52 (3) (2003), pp 161-166

- [48]: Paff S.W., Bosilovich B.E. (1995) Use of lead reclamation in secondary lead smelters for the remediation of lead contaminated sites. *Journal of Hazardous Materials* 40: 139–164.
- [49]: Alkorta I., Garbisu C. (2001) Phytoremediation of organic contaminants in soils. *Bioresource Technology* 79: 273-276.
- [50]: Lear G., Harbottle M.J., Sills G., Knowles C.J., Semple K.T., Thompson I.P. (2007) Impact of electrokinetic remediation on microbial communities within PCP contaminated soil. *Environmental Pollution* 146: 139-146.
- [51]: Reed B.E., Carriere P.C., Moore R. (1996) Flushing of a Pb(II) contaminated soil using HCl, EDTA, and CaCl<sub>2</sub>. *Journal of Environmental Engineering* 122: 48-50.
- [52]: Glazer A.N., Nikaido H. (1995) Microbial Biotechnology. In *Fundamentals of Applied Microbiology*. Berkeley: Freeman W.H and Company, 608p.
- [53]: Mulligan C.N., Yong, R.N. (2004) Natural attenuation of contaminated soils. *Environment International* 30: 587-601.
- [54]: Heitzer A., Saylor G.S. (1993) Monitoring the efficacy of bioremediation. *Trends in Biotechnology* 11: 334-343.
- [55]: Khan F.I., Husain T., Hejazi R. (2004) An overview and analysis of site remediation technologies. *Journal of Environmental Management* 71: 95-122.
- [56]: Chaney R.L.(1983) Plant uptake of inorganic waste. In : *Land treatment of hazardous waste*, Parr J.E. (ed), Noyes Data corp, Park Ridge, IL, 50-76.
- [57]: EPA (2000) Introduction to phytoremediation. Environmental Protection Agency. EPA/600/R-99/107
- [58]: Glass D.J. (2000) Economic potential of phytoremediation, In: *Phytoremediation of toxic metals using plants to clean up the environment*,. Raskin I., Ensley B.D. (eds). New York: Wiley J. & Sons, 15-31
- [59]: Mulligan C.N., Yong R.N., Gibbs B.F. (2001) Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Engineering Geology* 60: 193-207.
- [60]: Andrezzi R, Caprio V, Insola A, and Marotta R. *Advanced oxidation process (AOP)*. *Catal Today*, 1999, 53, 51-59.
- [61]: Chiron S, Fernandez-Alba A, Rodriguez A and Garcia-Calvo E. *Pesticide chemical oxidation : State of the art*. *Wat Res*, 2000, 34, 366-377
- [62]: Safarzadeh-Amiri A, Bolton J.R and Caster S.R. *The use of iron in advanced oxidation processes*. *J Adv Oxid technol*, 1996, 1, 18-26.

- [63]: Buxton G.V., Grennstock C.L., Helman W.P., Ross A.B., Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH/O<sup>-</sup>) in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 17 (1988) 513-886.
- [64]: Haddou M., Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et 1photocatalyse, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse III, France (2010).
- [65]: Glaze W. H., Kang J. W., Chapin D. H., "The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, *Ozone Sci. Eng.* 9 (1987) 335-352.
- [66]: Robert D., Malato S., Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification, *Sci. Total. Environ.* 291 (2002) 85-97.
- [67]: Choi K., Ghosh S., Lim J., Lee C. M., Removal efficiency of organic contaminants on Si wafer by dry cleaning using UV/O<sub>3</sub> and ECR plasma, *Appl. Surf. Sci.* 206 (2003) 355-364.
- [68]: Schrank S.G., Ribeiro dos Santos J.N., Santos Souza D., Santos Souza E.E., Decolourisation effects of Vat Green 01 textile dye and textile wastewater using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV process, *J. Photochem. Photobio A: Chem.* 186 (2007) 125-129.
- [69]: Oturan N., Trajkovska S., Oturan M.A., Couderchet M., Aaron J.J., Study of the toxicity of diuron and its metabolites formed in aqueous medium during application of the electrochemical advanced oxidation process "electro-Fenton", *Chemosphere.* 73 (2008) 1550-1556.
- [70]: Kesraoui Abdessalem A., Bellakhal N., Oturan N., Dachraoui M., Oturan M.A., Treatment of a mixture of three pesticides by photo- and electro-Fenton processes, *Desalination.* 250 (2010) 450-455.
- [71]: Henze M., Harremoes P., la Cour Jansen J., Arvin E., *Wastewater Treatment: Biological and Chemical Processes*, 3rd ed., Springer- Verlag: Berlin, Germany, 2002.
- [72]: Imamura A., Hirao K., A molecular orbital approach to the electrophilicity of H and ·OH radical, *Bulletin of the Chemical Society of Japan.* 52 (1979) 287-292.
- [73]: Janzen E. G., Kotake Y., Hinton R.D., Stabilities of hydroxyl radical spin adducts of PBNtype spin traps, *Free Radic. Biol. Med.* 12 (1992) 169-173.
- [74]: Land E.J., Ebert M., Pulse radiolysis of aqueous phenol, *Trans. Faraday Soc.* 63 (1967) 1181-1190.



- [75]: H.J.H Fenton, Oxidation of tartaric acid in presence of iron; *Chem. Soc.*, 1894, 65, 899- 910.
- [76]: F. Haber, J.J. Weiss, The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts; *Proceeding of the Royal Society London*, 147, 1934, 332-351.
- [77]: C. J. Walling, Intermediates in the reaction of Fenton type reagents, *Acc. Chem. Res.*, 1998, 31, 155-157.
- [78]: W.G. Barb, J.H. Baxendale, P. George, K.R. Hargrave, Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide, *Trans. Faraday Soc.*, 47, 1951, 462-500 and 591-616.
- [79]: M.A. Tarr, Chemical degradation methods for wastes and pollutants. *In Environmental Science and Pollution control series*, 26 , 2003, 165-200.
- [80]: J. J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay, Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry, *Crit. Rev. Envi. Sci. Technol.* 36, 2006, 1-84; Erratum, 37, 2007, 273-275.
- [81]: B.C. Faust, R.G. Zepp, Photochemistry of aqueous iron(III)-polycarboxylate complexes: roles in the chemistry of atmospheric and surface waters; *Environ. Sci. Technol.*, 27, 1993, 2517-2522.
- [82]: T. Ganz, Heparin, A key regulator of iron metabolism and mediator of anemia of inflammation, *Blood*, 102, 2003, 783-788.
- [83]: Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, Edited by Simon Parsons, 2004 IWA Publishing, ISBN 1843390175.
- [84]: N. Daneshvar, M. A. Behnajady, Y. Zorriyeh Asghar, Photooxidative degradation of 4-nitrophenol (4-NP) in UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process: influence of operational parameters and reaction mechanism, *Journal of Hazardous Materials B139* (2007) 275-279.
- [85]: R. M. Milburn, W. C. Vosburgh, A spectrophotometric study of the hydrolysis of iron (III) ion. II. Polynuclear species, *J. Chem. Soc.* 77 (1955) 1352-1355.
- [86]: D. R. Turner, M. Whitfield, A. G. Dickson, The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25°C and 1 atm pressure, *Geochim. Cosmochim. Acta* 45 (1981) 855-881.
- [87]: J. Kiwi, A. Lopez, V. Nadtochenko; Mechanism and kinetics of the OH• radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl<sup>-</sup>), *Env. Sci. Technol.* 34 (2000) 2162-2168.

- [88]: J. D. Rush, B. H. J. Bielski, Pulse radiolytic studies of HO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> with Fe(II)/Fe(III) ions, The reactivity of HO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> with ferric ions and its implication on the occurrence of the Haber- Weiss reaction, *J. Phys Chem.* 89 (1985) 5062-5066.
- [89]: Thèse pour obtenir le grade de docteur de l'université de Marne-la-vallée présentée et soutenue publiquement par Elodie Zawlotzki Guivarch, 24 septembre 2004, traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique avancée « électro- Fenton ».
- [90]: H. Zhang, C. Fei, D. Zhang, F. Tang, Degradation of 4-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method, *Journal of Hazardous Materials* 145 (2007) 227-232.
- [91]: J. Delaat, H. Gallard, Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution, mechanism and kinetic modeling, *Environ. Sci. Technol* 33 (1999) 2726-2732.
- [92]: Y. Du, M. Zhou, L. Lei, Role of the intermediates in the degradation of phenolic compounds by Fenton-like process, *Journal of Hazardous Materials* B136 (2006) 859-865.
- [93]: G. Crini et P .M. Badot, traitement et épuration des eaux industrielles polluées, presses universitaires de Franche-comté (2007).
- [94]: Neyens E and Baeyens J. *A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. J Hazard Mater*, 2003, 98, 33-50.
- [95]: Gallard H, De Laat J and Legube B. *Effect of pH on the oxidation rate of organic compounds by FeII/H<sub>2</sub>O. Mechanisms and simulation. New J Chem*, 1998, 263-268.
- [96]: Sanz J, Lombrana J.I, De Louis A.M, Ortueta M and Varona F. *Microwave and fenton's reagent oxidation of wastewater. Environ Chem lett*, 2003, 1, 45-50.
- [97]: Rivas J.F, Beltran J.F, Gimeno O and Frades J. *Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent. J Agric Food Chem*, 2001, 49, 1873- 1880.
- [98]: *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, Edited by Simon Parsons, 2004 IWA Publishing, ISBN 1843390175.
- [99]: Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, Détermination de la demande chimique en oxygène dans les effluents : méthode de reflux en système fermé suivi d'un dosage par colorimétrie avec le bichromate de potassium, MA. 315 – DCO 1.0, Rév. 4, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, (2006) P12.

- [100]: S. Landstedt, Y. Persson, L. Oberg, Transformation of PAH's during ethanol-Fenton treatment of an aged gasworks' soil, *Chemosphere* 65 (2006) 1288-1294.
- [101]: P. T. S. Silva, V. L. Silva, B. B. Neto, M. O. Simonnot, Phenanthrene and pyrene oxidation in contaminated soils using Fenton's reagent, *J. Hazard. Mater.* 161(2008) 967-973.
- [102]: K. Nam, W. Rodriguez, J. J. Kukor, Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by biodegradation combined with a modified Fenton reaction, *Chemosphere* 45 (2001) 11-20.
- [103]: V. Flotron, C. Delteil, Y. Padellec, V. Camel, Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons from soil, sludge and sediments samples using the Fenton's reagent process, *Chemosphere* 59 (2005) 1427-1437.
- [104]: Interstate Technology Regulatory Council (ITRC). Technical and Regulatory Guidance for In Situ chemical Oxidation of contaminated soil and Groundwater, 2ed ed., ITRC, ISCO Team, Washington, DC, 2005.
- [105]: N. Kulik, A. Goi, M. Trapido, T. Thhkanen, Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by combined chemical pre-oxidation and bioremediation in creosote contaminated soil, *J. Environ. Manag.* 78 (2006) 382-391.
- [106]: P. K. C. Kakarla, R. J. Watts. Depth of Fenton-like oxidation in remediation of surface soil, *J. Environ. Eng.* 123 (1997) 11-17.
- [107]: R. J. Watts, A. L. Teel, Practice periodical of hazardous, Toxic Radioactive Waste Manag. 10 (2006) 29.
- [108]: B-D. Lee, M. Iso, M. Hosomi, A hybrid Fenton oxidation-microbial treatment for soil highly contaminated with benz(a) anthracene, *Chemosphere* 43 (2001) 1127-1132.
- [109]: Bier. E. L., Singh.J ., Li. Z., Confort. S. D., Shea. P . J., 1999. Remediation hexahydro-1,3,5-trinitro-1,2,5-triazine-contaminated water and soil by Fenton oxidation. *E,viron. Toxicol. Chem.* 18, 1078-1084.
- [110]: Martens, D. A., Frankenberger. W. T., 1995. Enhanced degradation of polyaromatic hydrocarbons in soil treated with an advanced oxidative process-Fenton's reagent. *J. Soil Contam.* 4, 175-190.
- [111]: Munter. R., 2001. Advanced oxidation process-current status and prosputs. *Proc. Est. Acad. Sci ; Chem.* 50 (2), 59-80.
- [112]: Di Palma, L., 2005. Insitu chemical oxidation of environments combined with hazardous materials. IWA Publishing, London, pp 200-222.

- [113]: Pignatello, J. J. Oliveros, E., Mackay, A., 2006. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Crist. Rev. Env. Sci. Technol.* 36, 1-84.
- [114]: S. Gabet, Remobilisation d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) présents dans les sols contaminés à l'aide d'un tensioactif d'origine biologique, Thèse de doctorat, université de Limoges (2004).
- [115]: R. Khalladia, O. Benhabilesa, F. Bentahara et N. M. Mostefab, Surfactant remediation of diesel fuel polluted soil, *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2009) P1179–1184.
- [116]: J. W. Davis et S. Madsen, Factors affecting the biodegradation of toluene in soil, *Chemosphere*, Vol.33 N°.1 (1996) P170-130.
- [117]: Ballerini D. "Traitements biologiques des sols", *Technique de l'Ingénieur*, vol G2, (1999)
- [118]: N. Chekir, Bioremédiation d'un sol pollué par les hydrocarbures (gasoil) dans un bioréacteur fluidisé à jet, Thèse de magister, Ecole nationale polytechnique, Alger, (2005).
- [119]: R. M. Allen-King, R. W. Gillham, J. F. Barker et E. A. Sudicky, Fate of dissolved toluene during steady infiltration through unsaturated soil II, Biotransformation under Nutrient-limited conditions, *Journal Environment Quality*, Vol 25 (1996) P287- 295.
- [120]: B. P. Chaplin, G. N. Delin, R. J. Baker et M. A. Lahvis, Long-term evolution of biodegradation and volatilization Rates in crude oil contaminated aquifer, *Bioremediation Journal*, Vol. 6 N°.3 (2002) P237- 255.
- [121]: M. A. Mills, J. S. Bonner, T. J. McDonald, A. C. Page et R. L. Autenrieth, Intrinsic bioremediation of a petroleum-impacted wetland, *Marine Pollution Bulletin*, Vol.46 (2003) P887-899.
- [122]: W. Cong-Ying, W. Fang, W. Tao, Y. Xing-Lun, B. Yong-Rong, F. O. Kengara, L. Zeng-Bo et J. Xin, Effects of autoclaving and mercuric chloride sterilization on PAHs dissipation in a two-liquid-phase soil slurry, *Pedosphere*, Vol.21 N°.1 (2011) P56–64.
- [123]: J. Arrar, N. Chekira et F. Bentahar, Treatment of diesel fuel contaminated soil in jet–fluidized bed, *Biochemical Engineering Journal*, Vol. 37 N°.2 (2007) P131-138.
- [124]: D. Sarkar, M. Ferguson, R. Data et S. Birnbaum, Bioremediation of petroleum hydrocarbons in contaminated soils: Comparison of biosolids addition, carbon

supplementation, and monitored natural attenuation, *Environmental Pollution*, Vol.136 (2005) P187-195.

[125]: Michel R. ; *Le sol : interface dans l'environnement, ressources pour le développement*, Ed. Masson (Paris), 1996, p 260.

[126]: Nano G., Borroni A. et Rota R.; Combined slurry and solid-phase bioremediation of diesel contaminated soils ; *Journal of Hazardous Materials* Vol. B 100 (2003) pp 79-94.

# ANNEXES

---

## Annexe 1 : Distribution granulométrique du solide

### 1. L'analyse granulométrique par tamisage

L'analyse granulométrique permet de déterminer la distribution en poids des grains du sol suivant leurs dimensions. Les grains sont séparés en classes, chaque classe représentant un pourcentage en poids du matériau. Les résultats sont reportés graphiquement et permettent d'obtenir la courbe granulométrique du matériau. L'essai consiste à fractionner au moyen d'une série de tamis, un matériau en plusieurs classes granulaires de tailles décroissantes, les masses des différents refus et tamisats sont rapportées à la masse initiale du matériau, et les pourcentages ainsi obtenus sont exploités sous forme graphique.

Pour obtenir une analyse rigoureuse, il est recommandé de faire l'expérience sur un échantillon représentatif du sol. L'annulation de l'essai est recommandée lorsque les pertes, en cours du tamisage, dépassent 1,5% de la charge initiale.

A partir de la courbe granulométrique, deux coefficients de forme sont à définir pour caractériser la distribution granulométrique, soient :

- Coefficient d'uniformité (ou de Hazen)  $C_u = D_{60}/D_{10}$  (1.1)

- Coefficient de courbure  $C_c = (D_{30}^2)/(D_{10} \times D_{60})$  (1.2)

Tel que :  $D_k$  est le diamètre correspondant à k% de tamisats.

La granulométrie d'un sol est dite étalée lorsque les dimensions des grains s'étalent sur un important intervalle. Certains auteurs suggèrent de considérer une granulométrie étalée pour  $C_u$  supérieur à 2, et uniforme dans le cas contraire, ce qui correspond à une pente importante de la courbe granulométrique.

Cet essai a été fait au sein du Département de Génie Minier de l'Ecole Nationale Polytechnique.

### 2. Analyse granulométrique par sédimentométrie

C'est un essai géotechnique qui complète l'analyse granulométrique par tamisage d'un sol, et qui peut être nécessaire à sa description et à sa classification.

La sédimentation s'applique sur aux éléments d'un sol naturel passant à travers le tamis à maille de 80 micromètre d'ouverture, les particules de taille supérieures ne peuvent cependant pas être différenciées par cet essai. L'objectif est de déterminer la distribution pondérale de la taille des particules fines d'un sol.

Cet essai a été fait au LCTP (Laboratoire Central des Travaux Publics) de l'Hussein Dey à Alger.

### 3. Résultats expérimentaux

En rapport avec les dimensions des particules de solide préalablement passées au tamis de diamètre 2mm, nous avons utilisés une série de 9 tamis dont les diamètres d'ouvertures  $d_{Ti}$  sont respectivement 0, 50, 80, 100, 160, 200, 315, 500, 630 et 800 $\mu$ m. ces diamètres ont été choisis selon la norme DIN ISO 3310-1.

Sachant que :

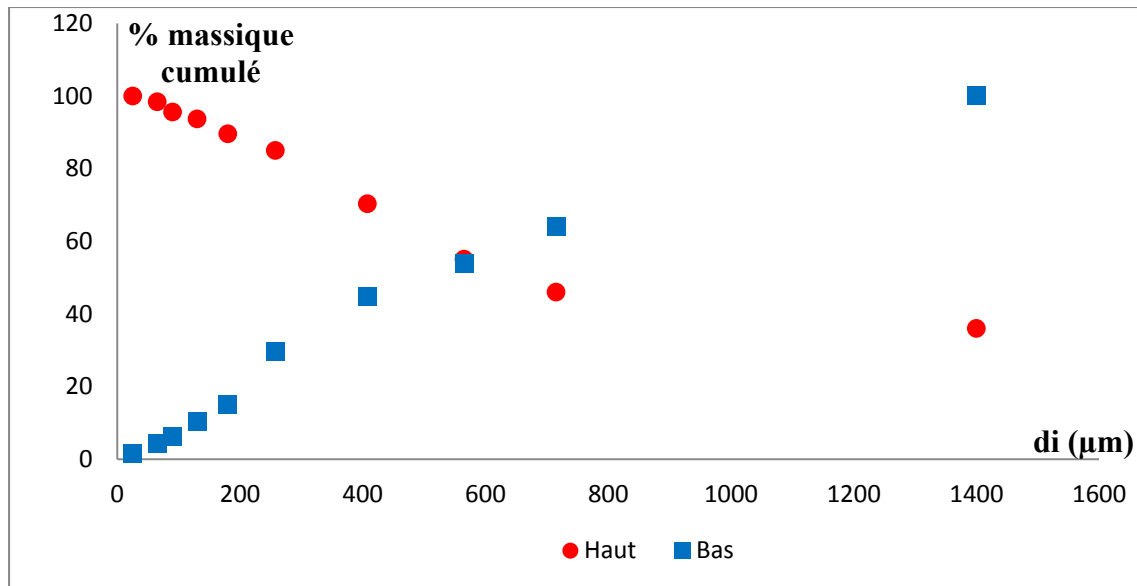
$m_i$  étant la masse du solide recueilli dans le tamis  $i$  (en gramme), et  $d_i$  le diamètre moyen des deux tamis consécutifs de diamètre  $d_{T(i)}$  et  $d_{T(i-1)}$  (en  $\mu$ m), avec :

$$d_i = \frac{d_{T(i-1)} + d_{T(i)}}{2} \quad (1.3)$$

**Tableau 1:** Résultats de la distribution granulométrique des particules du sol

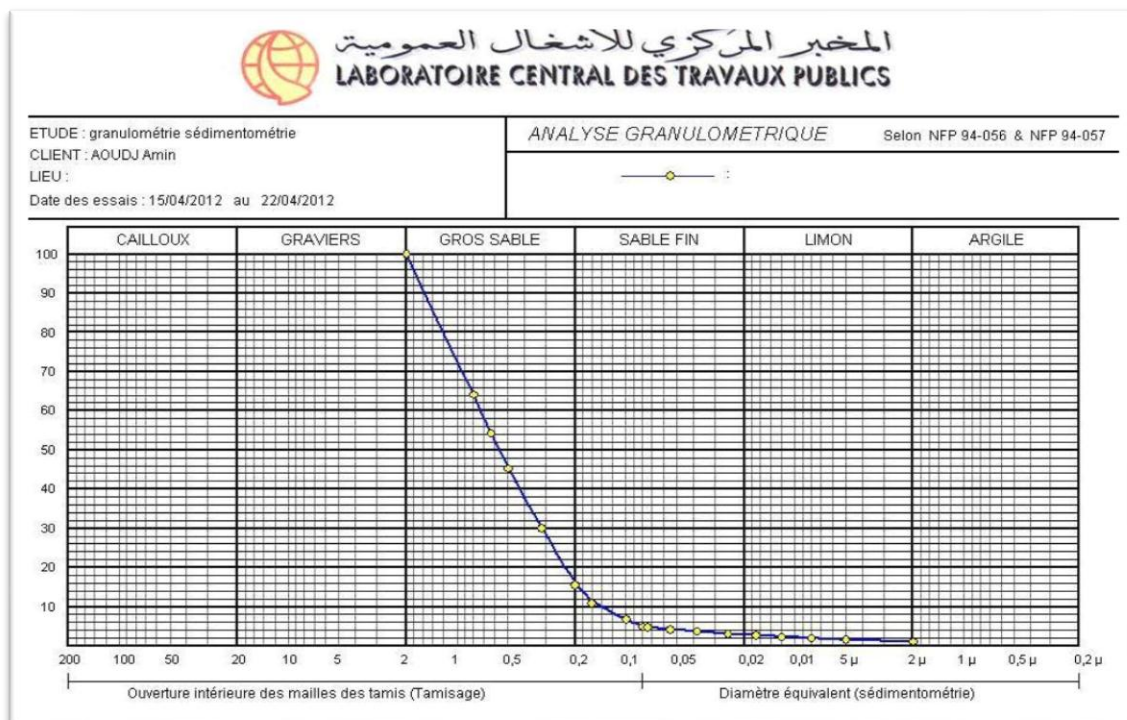
N° du tamis	$d_{Ti}$ ( $\mu$ m)	$d_i$ ( $\mu$ m)	$m_i$ (g)	% masse retenue	% massique cumulé en haut	% massique cumulé en bas
1	2000	-	-	-	-	-
2	800	1400	107,43	36,01	36,01	99,99
3	630	715	29,92	10,03	46,04	63,98
4	500	565	27,00	9,05	55,09	53,95
5	315	407,5	45,54	15,26	70,35	44,90
6	200	257,5	43,79	14,68	85,03	29,64
7	160	180	13,63	4,57	89,60	14,96
8	100	130	12,30	4,12	93,72	10,39
9	80	90	5,66	1,90	95,62	6,27
10	50	65	8,38	2,81	98,43	4,37
11	0	25	4,67	1,56	99,99	1,56





**Figure 1.1** : La distribution granulométrique cumulée des particules du sol

A partir de la figure 1.1, le diamètre des particules du sol est :  $d_p = 565 \mu\text{m}$ .



**Figure 1.2** : Analyse granulométrique du solide par tamisage et sédimentométrie du LCTP.

Dans notre cas, et d'après la courbe de la distribution granulométrique des particules du solide, on trouve un coefficient d'uniformité  $C_u = D_{60}/D_{10} = 700/150 = 4,67 > 2$ , ce veut dire que la granulométrie du sol est étalée et que les dimensions des grains s'étalent sur un important intervalle.

## Annexe 2 : Détermination de la masse volumique du solide

La masse volumique du solide a été déterminée à partir de la méthode pycnométrique, dont le principe consiste à introduire une masse  $m_T$  bien déterminée du solide dans une éprouvette graduée, et à combler les interstices avec de l'eau jusqu'à un certain volume. La masse totale du système ainsi obtenu est :

$$m_T = m_S + m_P + m_{ex}$$

et le volume total du solide immergé est :

$$V_T = V_S + V_P$$

avec :

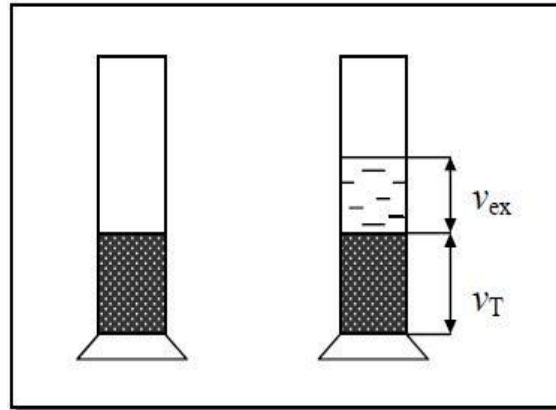
$m_S$  : la masse du solide ;

$m_P$  : la masse de l'eau dans les pores ;

$m_{ex}$  : la masse d'eau en excès ;

$V_P$  : le volume d'eau emprisonné dans les pores ;

$V_{ex}$  : le volume d'eau en excès.



La masse volumique du solide est définie comme étant le rapport de la masse du solide sur son volume, elle s'écrit :

$$\rho_s = m_S / V_S = m_S / (V_T - V_P) \quad (2.1)$$

avec

$$V_P = (m_T - m_S - m_{ex}) / \rho_{eau} \quad (2.2)$$

et

$$m_{ex} = V_{ex} \times \rho_{eau} \quad (2.3)$$

La porosité est calculée à partir de l'expression suivante :

$$\varepsilon = V_P / V_T \quad (2.4)$$

### Calcul d'erreurs

L'erreur relative commise sur la détermination de la masse volumique du solide est :

$$\frac{\Delta \rho_s}{\rho_s} = \frac{\Delta m_s}{m_s} + \frac{\Delta v_T}{v_T - v_p} + \frac{\Delta v_p}{v_T - v_p} \quad (2.5)$$

Et comme  $v_p = (m_T - m_s - m_{ex}) / \rho_{eau}$ , nous aurons alors l'expression de l'erreur relative au volume de pore :

$$\frac{\Delta v_p}{v_p} = \frac{\Delta m_T + \Delta m_s + \Delta m_{ex}}{m_T - m_s - m_{ex}} + \frac{\Delta \rho_{eau}}{\rho_{eau}} \quad (2.6)$$

Puisque  $\frac{\Delta \rho_{eau}}{\rho_{eau}} = 0$ , alors :

$$\Delta v_p = v_p \left[ \frac{\Delta m_T + \Delta m_s + \Delta m_{ex}}{m_T - m_s - m_{ex}} \right] \quad (2.7)$$

L'expression (2.5) s'écrira :

$$\frac{\Delta \rho_s}{\rho_s} = \frac{\Delta m_s}{m_s} + \frac{\Delta v_T}{v_T - v_p} + \frac{v_p}{v_T - v_p} \left[ \frac{\Delta m_T + \Delta m_s + \Delta m_{ex}}{m_T - m_s - m_{ex}} \right] \quad (2.8)$$

Et

$$\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon} = \frac{\Delta v_p}{v_p} + \frac{\Delta v_T}{v_T} \quad (2.9)$$

Pour la précision de nos résultats, nous avons effectué les essais sur 2 échantillons du même sol. Le tableau 2 illustre les résultats de mesure effectués.

**Tableau 2** : Résultats des essais de la masse volumique.

	<b>Essai 1</b>	<b>Essai 2</b>
<b>m<sub>s</sub>(g)</b>	2,873	2,840
<b>m<sub>ex</sub>(g)</b>	5,9	2,2
<b>m<sub>T</sub>(g)</b>	10,873	6,840
<b>v<sub>T</sub>(cm<sup>3</sup>)</b>	3,7	3,4
<b>v<sub>p</sub>(cm<sup>3</sup>)</b>	2,1	1,8
<b>ρ<sub>s</sub>(g/cm<sup>3</sup>)</b>	1,796	1,775
<b>ε</b>	0,567	0,529
<b>Δ ρ<sub>s</sub>/ρ<sub>s</sub></b>	0,021	0,021
<b>Δ ρ<sub>s</sub>(g/cm<sup>3</sup>)</b>	0,038	0,037

Avec :

$$\Delta m = 10^{-3} \text{ g ;}$$

$$\Delta v = 3 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 ;$$

La valeur moyenne de la masse volumique et de la porosité sont alors déterminées :

$$\rho_s = (1,785 \pm 0,037) \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

$$\varepsilon = 0,55 \pm 0,01$$

## Annexe 3

### 3.1. Dosage des nutriments

#### 3.1.1. Dosage des nitrites

##### ❖ Réactifs utilisés

- Acide orthophosphorique concentré  $H_3PO_4$  ;
- Sulfanilamide  $C_6H_8O_2N_2S$  ;
- Dichlorure de N-(1-naphtyl) éthylène diamine  $C_{10}H_7NHCH_2CH_2NH_2$ ,  
2HCl ;
- Nitrite de sodium  $NaNO_2$ .

##### ❖ Préparation du réactif de diazotation

- Introduire dans une fiole de 250mL, contenant 150mL d'eau distillée, 25ml d'acide orthophosphorique concentré ;
- Ajouter 10g de sulfanilamide ;
- Ajouter après dissolution, 0,5g de dichlorure de N-(1-naphtyl) éthylène diamine ;
- Une fois le mélange totalement dissous, compléter à 250mL avec de l'eau distillée ;
- Mettre le réactif dans un flacon brun et le conserver à 4°C à l'abri de la lumière.

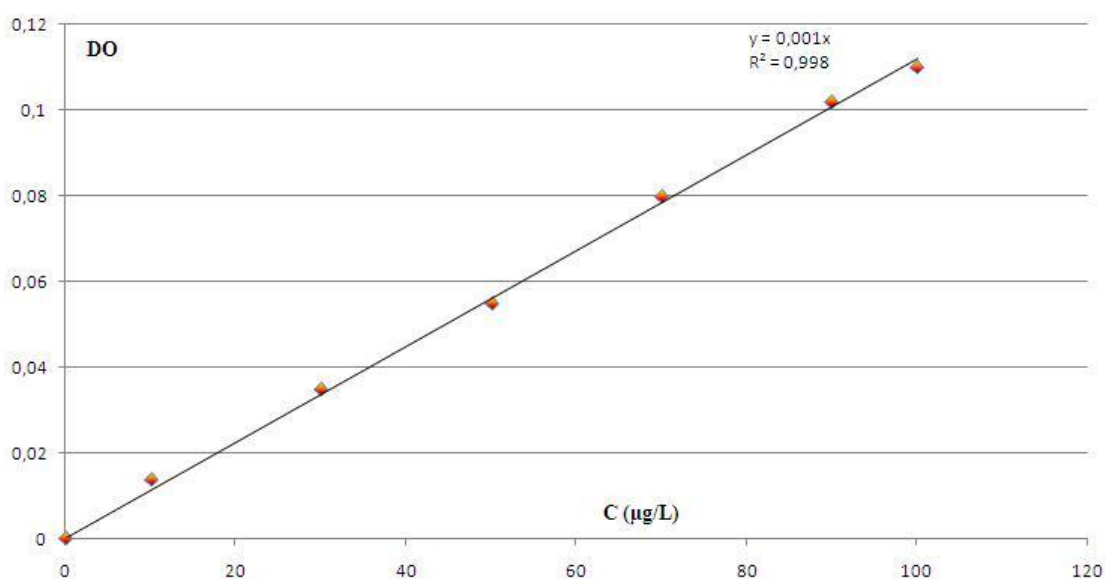
##### ❖ Courbe d'étalonnage

- Préparer une solution de 100mg/L de  $NO_2^-$  et la diluer au 1/100 ;
- Réaliser des dilutions de manière à obtenir des solutions de concentrations 10, 30, 50, 70, 90 et 100 $\mu$ g de  $NO_2^-$  ;
- Prélever à l'aide d'une pipette 20mL d'échantillon et l'introduire dans un tube à essai ;

- Ajouter 0,4mL du réactif de diazotation dans chaque solution préparée et homogénéiser ;
- Attendre 10 minutes environ et effectuer les mesures à la longueur d'onde  $\lambda=537\text{nm}$  ;
- Les résultats sont consignés dans le tableau 3.1.

**Tableau 3.1** : Courbe d'étalonnage des nitrites

C( $\mu\text{g/L}$ )	0	10	30	50	70	90	100
DO	0	0,014	0,035	0,055	0,080	0,102	0,110



**Figure 3.1** : Courbe d'étalonnage des nitrites,  $\text{DO} = f(C)$

### 3.1.2. Dosage des nitrates

#### ❖ Réactifs utilisés

- Acide sulfurique concentré  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $d=1,84$ ) ;
- Phénol  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$  ;
- Ammoniaque  $\text{NH}_3$  ;
- Nitrate de potassium  $\text{KNO}_3$ .

### ❖ Préparation du réactif sulfophénique

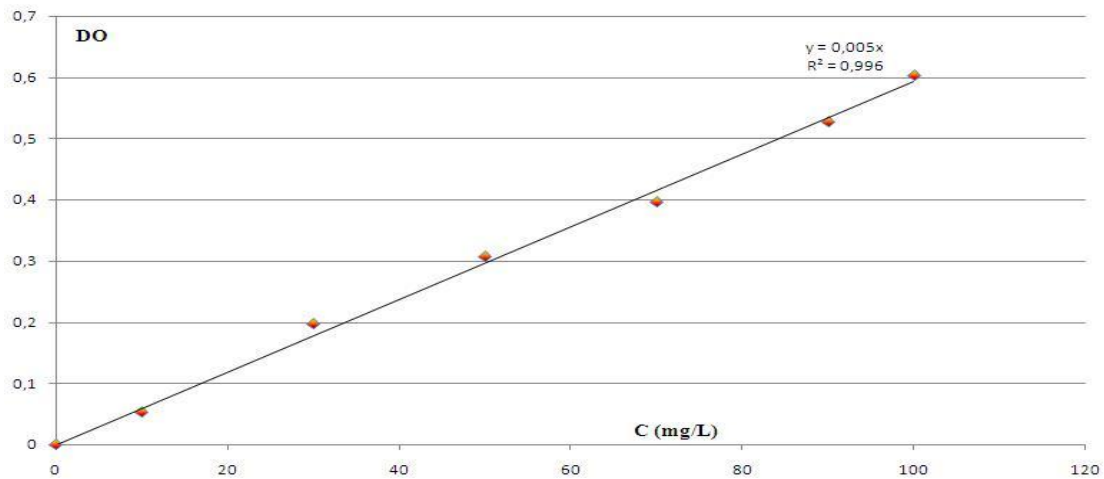
- Dissoudre 12g de phénol dans 144mL acide sulfurique ;
- Mettre le mélange au bain marie pendant 2 heures pour que la réaction soit totale ;
- Conserver le réactif dans un flacon brun.

### ❖ Courbe d'étalonnage

- Préparer une solution étalon de 1g/L de  $\text{NO}_3^{2-}$  ;
- Réaliser des dilutions de manière à obtenir des solutions de concentrations 10, 30, 50, 70, 90 et 100mg/L ;
- Prélever à l'aide d'une pipette 5ml d'échantillon et l'introduire dans un bécher ;
- Evaporer à sec ;
- Laisser refroidir et ajouter 2mL de réactif sulfophénique ;
- Attendre 10 minutes et ajouter ensuite 10mL d'eau distillée et un volume d'ammoniaque de 10 à 15mL qui dévoile une coloration jaune ;
- Compléter à 50mL avec de l'eau distillée ;
- Réaliser la lecture sur le spectrophotomètre à la longueur d'onde  $\lambda=440\text{nm}$  ;
- Les résultats sont consignés dans le tableau 3.2.

**Tableau 3.2** : Courbe d'étalonnage des nitrates

<b>C(mg/L)</b>	0	10	30	50	70	90	100
<b>DO</b>	0	0,053	0,198	0,307	0,397	0,527	0,603



**Figure 3.2 :** Courbe d'étalonnage des nitrates,  $DO = f(C)$

### 3.1.3. Dosage de l'azote ammoniacal

#### ❖ Réactifs utilisés

- Iodure de potassium KI ;
- Dichlorure de mercure  $HgCl_2$  ;
- Hydroxyde de sodium NaOH ;
- Tartrate double de potassium et de sodium ( $C_4H_4O_6KNa, 4H_2O$ ) ;
- Chlorure d'ammonium  $NH_4Cl$ .

#### ❖ Préparation du réactif de Nessler

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



### ❖ Préparation du tartrate double de potassium et de sodium

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

### ❖ Préparation de la solution étalon d'azote ammoniacal (10mg/L de $\text{NH}_4^+$ )

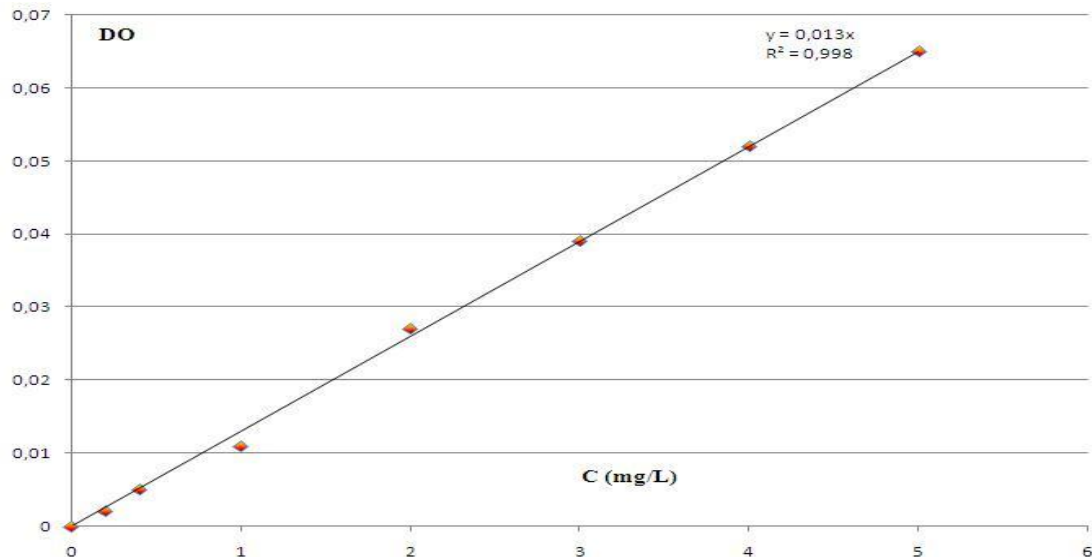
- Dissoudre 29,7g de chlorure d'ammonium dans de l'eau distillée ;
- Compléter à 100mL avec de l'eau distillée en fiole jaugée ;
- La solution obtenue est ensuite diluée au dixième. A conserver au réfrigérateur.

### ❖ Courbe d'étalonnage

- Dans une série de fioles jaugées de 50mL, introduire les quantités de solution étalon d'azote ammoniacal suivantes : 0, 1, 2, 5, 10, 15, 20 et 25mL ;
- Compléter à 50mL avec de l'eau distillée et ajouter 2mL de la solution de tartrate puis mélanger.
- Ajouter 2mL du réactif de Nessler puis mélanger à nouveau ;
- Attendre 10 minutes et effectuer les mesures au spectrophotomètre à la longueur d'onde  $\lambda = 420\text{nm}$  ;
- Les résultats sont consignés dans le tableau 3.3.

**Tableau 3.3** : Courbe d'étalonnage de l'azote ammoniacal

<b>C(mg/L)</b>	0	0,2	0,4	1	2	3	4	5
<b>DO</b>	0	0,002	0,005	0,011	0,027	0,039	0,052	0,065



**Figure 3.3 :** Courbe d'étalonnage de l'azote ammoniacal,  $DO = f(C)$

#### 3.1.4. Dosage du phosphore

##### ❖ Réactifs utilisés

- Acide ascorbique  $C_6H_8O_6$  ;
- Acide sulfurique  $H_2SO_4$  (9M) ;
- Tartrate d'antimoine et de potassium ;
- Paramolybdate d'ammonium ;
- Dihydrogénophosphate de potassium  $KH_2PO_4$ .

##### ❖ Préparation de la solution molybdate acide

- Dissoudre 13g de tartrate d'antimoine et de potassium dans 100mL d'eau distillée ;
- Diluer 230mL de  $H_2SO_4$  (9M) dans 70ml d'eau distillée, puis l'ajouter à la solution précédente ;
- Ajouter au mélange la solution suivante : dissoudre 0,35g de paramolybdate d'ammonium dans 100mL d'eau distillée.

### ❖ Préparation de la solution acide ascorbique

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

### ❖ Préparation de la solution étalon

- Dissoudre 0,2197g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  dans 800mL d'eau distillée, ajouter 10mL d'acide sulfurique (4,5 M) puis compléter à 1000mL avec de l'eau distillée (solution mère 50mg/L de P) ;
- Préparer une solution fille à 2mg/L.

### ❖ Courbe d'étalonnage

- Dans une série de fioles jaugées de 50mL, faites une dilution de la solution fille (2mg/L) correspondant aux concentrations suivantes : 0 ; 0,05 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 et 0,5mg/L ;
- Ajuster à 50mL avec de l'eau distillée, puis prélever de chaque fiole un volume équivalent à 40mL ;
- Ajouter 1mL de la solution acide ascorbique + 2mL de la solution molybdate acide ;
- Une couleur bleue apparaîtra, attendre 30 minutes, la lecture des densités optiques peut s'effectuer à l'aide d'un spectrophotomètre à une longueur d'onde égale à 880nm ;
- Les résultats sont consignés dans le tableau 3.4.

**Tableau 3.4** : Courbe d'étalonnage du phosphore

<b>C(mg/L)</b>	0	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
<b>DO</b>	0	0,027	0,084	0,157	0,240	0,349	0,428

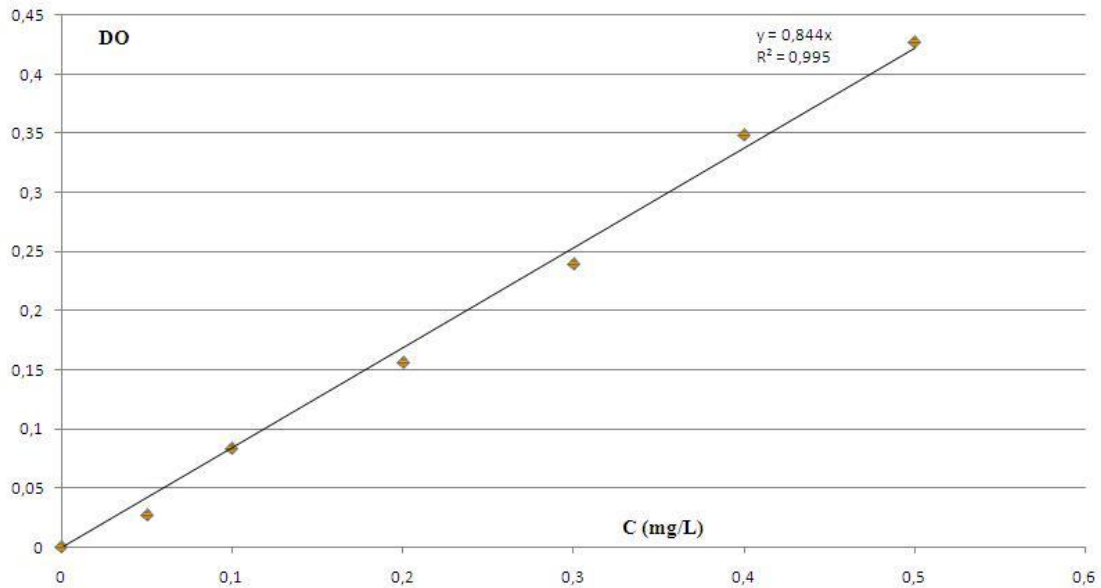


Figure 3.4 : Courbe d'étalonnage du phosphore,  $C = f(C)$

### 3.2. Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO)

#### ❖ Réactifs utilisés

- Acide sulfurique,  $H_2SO_4$  ;
- Bichromate de potassium,  $K_2Cr_2O_7$  ;
- Sulfate mercurique,  $HgSO_4$  ;
- Sulfate d'argent,  $Ag_2SO_4$  ;
- Biphthalate de potassium,  $KHC_8H_4O_4$ .

#### ❖ Préparation de la solution de digestion

- Dissoudre 10,2g de  $K_2Cr_2O_7$ , préalablement séché à  $105^\circ C$  pendant 2 heures, dans environ 500mL d'eau distillée ;
- Ajouter doucement 167 mL de  $H_2SO_4$  et 33,3g de  $HgSO_4$  ;
- Agiter jusqu'à dissolution complète, laisser refroidir et compléter à 1000 mL avec de l'eau distillée.

❖ **Préparation du réactif acide**

- Verser 23,4g de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  dans une bouteille de 4,25 kg de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2,5 L) ;
- Laisser reposer 1 à 2 jours afin que le  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  soit complètement dissous ;
- La solution peut également être préparée dans une quantité moindre d'acide sulfurique. Cependant, la quantité de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  ajoutée doit représenter 5,5g de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  par kg d'acide sulfurique ;
- Inverser la bouteille 3 fois avant la première utilisation, afin de s'assurer que la concentration de sulfate d'argent soit la même dans toute la bouteille ;
- La solution doit être conservée à l'obscurité.

❖ **Solution d'acide sulfurique 9 N**

- Diluer 250mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dans environ 600mL d'eau distillée ;
- Laisser refroidir et compléter à 1000mL avec de l'eau distillée.

❖ **Solution étalon de 10 000mg/l  $\text{O}_2$**

- Sécher le biphthalate de potassium au four à 120°C pendant 2 heures et laisser refroidir au dessiccateur ;
- Dissoudre 2,125g de biphthalate de potassium dans environ 200mL d'eau distillée et compléter à 250mL avec de l'eau distillée ;
- Cette solution se conserve 2 ans à environ 4°C.

❖ **Solutions étalons**

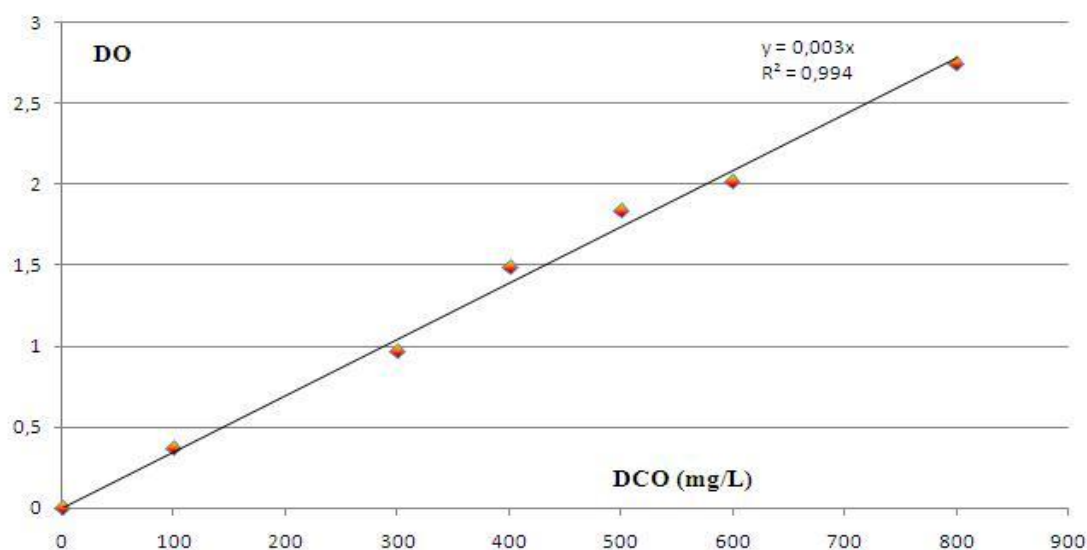
- Préparer une série de solutions étalons aux concentrations suivantes : 100, 300, 400, 500, 600 et 800mg/L  $\text{O}_2$  ;
- Dans une série de fioles jaugées de 100ml, introduire à l'aide de pipettes 1, 3, 4, 5, 6 et 8 ml de la solution étalon de 10 000mg/L  $\text{O}_2$  dans environ 80 ml d'eau distillée ;
- Ajouter 0,5 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  9 N et compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée.

### ❖ Protocole d'analyse

- Les solutions étalons et les échantillons sont traités de la même façon ;
- Homogénéiser l'échantillon ;
- Prélever à l'aide d'une pipette 2,5mL d'échantillon et l'introduire dans un tube à fond plat de DCO ;
- Ajouter lentement 1,5mL de la solution de digestion à l'aide d'une pipette dans chaque tube ;
- Ajouter lentement 3,5mL du réactif acide, visser fermement le bouchon. Par la suite mélanger et inverser le tube lentement afin de s'assurer qu'il n'ait pas de fuite ;
- Porter à reflux dans un bloc chauffant à une température de 148°C pendant une période de 2 heures ;
- Laisser refroidir à la température ambiante ;
- Effectuer la lecture sur le spectrophotomètre à la longueur d'onde  $\lambda = 600\text{nm}$  ;
- La teneur en DCO est déduite à partir de la courbe d'étalonnage.

**Tableau 3.5** : Courbe d'étalonnage de la DCO

<b>DCO (mg/L)</b>	0	100	300	400	500	600	800
<b>DO</b>	0	0,37	0,97	1,49	1,84	2,02	2,75



**Figure 3.5** : Courbe d'étalonnage de la DCO,  $DO = f(DCO)$ .

### 3.3. Dosage du carbone organique

#### ❖ Réactifs utilisés

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

#### ❖ Préparation de la solution de diphénylamine

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

#### ❖ Préparation de la solution de sel de Mohr

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

#### ❖ Mode opératoire

- Peser 0,5g de terre séchée ;
- Mettre la prise d'essai dans un ballon de 250mL ;
- Ajouter 10mL de bichromate de potassium et 15mL de  $H_2SO_4$  concentré ;
- Couvrir le ballon d'un verre de montre ;
- Porter le ballon sur un chauffe ballon ;
- Après la chute de la première goutte d'eau, compter 5 minutes et retirer le ballon ;
- Laisser refroidir ;
- Transvaser le contenu du ballon dans une fiole de 100mL et ajuster à 100 mL avec de l'eau distillée ;
- Pipeter 20mL de la solution et transvaser dans un erlen ;

- Ajouter :
  - 150mL d'eau distillée ;
  - Une pince de NaF ;
  - 3 à 4 gouttes de solution de diphénylamine ;
- En agitant, titrer avec la solution de sel de Mohr jusqu'à obtention d'une couleur bleu verte ;
- Refaire la même opération avec un témoin (sans terre fine).



### Annexe 4 : Caractéristiques physico-chimiques du sol

$d_p$ ( $\mu\text{m}$ )	565	$\text{NO}_2^-$ (g/g) $\times 10^{-6}$	0,3
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	1,785	$\text{NO}_3^{2-}$ (g/g) $\times 10^{-5}$	3,6
$\varepsilon$	0,55	$\text{NH}_4^+$ (g/g) $\times 10^{-5}$	4,54
Hu (%)	6,58	$\text{PO}_4^{3-}$ (g/g) $\times 10^{-6}$	2,2
pH	8,17	MO (%)	10,68
$\beta$ (cm/s)	$1,55 \times 10^{-6}$	CO (%)	4,30
% sable	36	% argile	10
% limon	54	Conductivité	139,9 $\mu\text{S}$

## Annexe 5 : Hydrocarbures du sol

### 5.1. Extraction des hydrocarbures par ultrason

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

- On prend 2g du sol contaminé à analyser dans un erlen de 50mL ;
- Mélanger avec 1,5g de sulfate de sodium,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ;
- Ajouter 12mL de solvant dichlorométhane  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ;
- Mettre l'erlen dans un bain d'eau distillée contenue dans la cuve de l'ultrason pendant 10 minutes pour un premier lavage ;
- Rajouter 6ml de dichlorométhane et mettre à l'ultrason pendant 10 minutes pour un deuxième lavage ;
- Le mélange (extrait-solvant) est filtré à l'aide d'un papier filtre ordinaire dans un tube bien fermé, puis le contenu du tube est distillé à l'aide d'un ballon dans un rotavapor à  $40^\circ\text{C}$  ;
- Après distillation l'extrait est laissé à sécher pour être ensuite pesé. La quantité du gasoil extraite est déterminée par différence avec la masse vide du ballon pesée initialement.

### 5.2. Mesure de la densité du gasoil

La mesure de la densité du gasoil est effectuée à l'aide d'un densimètre à une température de  $20^\circ\text{C}$ .

La densité du gasoil à  $20^\circ\text{C}$  est  $d_g = 0,822$ .

Nous avons aussi mesuré la masse volumique du gasoil en utilisant un pycnomètre d'une capacité de 10mL, nous avons obtenu les résultats suivants :

$m_p$  : la masse du pycnomètre vide = 17,743g ;

$m_e$  : la masse du pycnomètre rempli d'eau = 26,008g ;

$m_g$  : la masse du pycnomètre rempli de gasoil = 27,842g ;

Alors, la masse volumique du gasoil  $\rho_g = 0,818 \text{ g/cm}^3$ .

## Annexe 6

### 6.1. Résultats expérimentaux de mesure du débit d'air

La pompe d'aquarium à deux sorties peut délivrer deux débits d'air différents « L et H ». Nous avons mesuré le débit d'air pour un et deux diffuseur(s).

#### 6.1.1. Mesure du débit d'air L

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant (tableau 6.1) :

**Tableau 6.1** : Résultats obtenus pour le débit d'air L

	Un diffuseur		Deux diffuseurs	
V (cm <sup>3</sup> )	555	530	660	450
t (s)	34,87	30	21,74	14
Q (cm <sup>3</sup> /s)	15,92	17,67	30,36	32,14
Q <sub>moyen</sub> (cm <sup>3</sup> /s)	16,79		31,25	

#### 6.1.2. Mesure du débit d'air H

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant (tableau 6.2) :

**Tableau 6.2** : Résultats obtenus pour le débit d'air H

	Un diffuseur		Deux diffuseurs	
V (cm <sup>3</sup> )	560	520	430	450
t (s)	19,60	17	8,63	8
Q (cm <sup>3</sup> /s)	28,57	30,59	49,83	56,25
Q <sub>moyen</sub> (cm <sup>3</sup> /s)	29,58		53,04	

**Annexe 7 : Corrélation entre la demande chimique en oxygène et la quantité résiduelle du gasoil dans le sol**

