

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE 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

PROJET DE FIN D'ETUDES

Elaboré par :
Mlle ABRI Fatima Zahra

Thème :

Remediation d'un sol pollué par les hydrocarbures par
oxydation chimique et biologique

Soutenu le 02/07/2013

Président :

Mr R. KERBACHI

Professeur (ENP)

Promotrice :

Mlle J. ARRAR

Maitre de Conférences A (ENP)

Co promotrice:

Mlle Y. DJEMAI-ZOGLACHE

Maitre Assistante A (ENP)

Examineur :

Mr A. NAMANE

Maitre de Conférences B (ENP)

Promotion 2013

Avenue Hassen-Badi, El Harrach, Alger.

Remerciements :

Je tiens d'abord à remercier le bon Dieu, de m'avoir donné la foi et le courage de faire ce travail.

Je remercie ma promotrice Dr J. ARRAR, enseignant à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, pour m'avoir si bien suivi et encadré tout au long de mon travail.

Mes remerciements s'adressent également à ma co-directrice, Mlle D- ZOGHLACHE.

J'exprime ma gratitude à Mr le Président du jury Pr R. KERBACHI , ainsi qu'à Mr le Dr A. NAMANE , pour avoir accepté de juger ce travail.

Mes remerciements vont également à tous ceux qui m'ont aidé et ont contribué à ce modeste travail.

*A mes parents,
A Manel et mes frères.*

Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

INTRODUCTION GÉNÉRALE

GÉNÉRALITÉS SUR LE SOL

I.1	Le sol.....	12
I.2	Composition du sol.....	12
I.2.1	La phase solide.....	12
I.2.2	La phase liquide ou la solution du sol :.....	12
I.2.3	La phase gazeuse.....	12
I.3	Propriétés du sol.....	13
I.3.1	Propriétés physico-chimique du sol.....	13
I.3.2	Biologie du sol.....	13

REMÉDIATION DES SOLS POLLUÉS

II.1	Pollution des sols et sous-sols.....	15
II.2	Hydrocarbures.....	15
II.2.1	Types d'hydrocarbures.....	16
II.2.1.1	Les hydrocarbures saturés.....	16
II.2.1.2	Les hydrocarbures insaturés.....	16
II.2.1.3	Les hydrocarbures aromatiques.....	16
II.2.2	Gasoil.....	16
II.2.3	Biodégradabilité des hydrocarbures.....	17
II.2.4	Paramètres contrôlant la biodégradabilité.....	18
II.2.4.1	Humidité.....	18
II.2.4.2	pH.....	18
II.2.4.3	Température.....	18
II.2.4.4	Nutriments.....	18
II.2.4.5	Oxygène.....	19
II.3	Dépollution des sols et sous-sols.....	19
II.4	Oxydation des hydrocarbures.....	21
II.4.1	Oxydation biologique.....	21
II.4.2	Oxydation chimique.....	22
II.4.3	Oxydation Fenton.....	22
II.4.4	Oxydations Fenton modifiées.....	25
II.4.5	Oxydation Fenton-like.....	25

MATÉRIELS ET MÉTHODES

I.1	Echantillonnage du sol.....	27
I.2	Caractérisation physico-chimique du sol.....	27
I.2.1	Analyse granulométrique.....	27
I.2.2	Densité et porosité.....	28
I.2.4	Perméabilité.....	29
I.2.5	Matière organique.....	30
I.2.6	Carbone organique.....	30
I.2.7	Potentiel Hydrogène.....	31

I.2.8	Conductivité.....	31
I.2.9	Dosage des nutriments	31
I.2.10	Nitrites.....	31
I.2.11	Nitrates	31
I.2.12	Azote ammoniacal.....	31
I.2.13	Phosphore.....	32
I.3	Caractéristiques bactériologique du sol.....	32
I.4	Hydrocarbures du sol	32
I.4.1	Hydrocarbures du sol	32
I.4.2	Extraction du gasoil de la matrice du sol	32
I.4.3	Dosage du carbone organique	32
RÉSULTATS ET DISCUSSION		
II.1.	Caractérisation du sol.....	36
II.1.1	Caractéristiques physico-chimiques	36
II.1.2	Biomasse :	37
II.2	pollution du sol.....	37
II.3	Essais préliminaires dans des microcosmes gaz-solide-liquide	37
II.3.1	Influence du peroxyde d'oxygène sur le pH en présence de citrate de fer.....	37
II.3.2	Influence du peroxyde d'oxygène sur le pH en présence d'acide citrique.....	38
II.4	Traitement avec citrate de fer.....	38
II.4.1	Enlèvement du gasoil dans le cas du citrate de fer.....	39
II.4.2	Évolution de la microflore bactérienne	41
II.5	Traitement avec acide citrique	43
II.6	Dégradation biologique ou bio stimulation.....	44
II.7	Optimisation du rapport H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ pour le traitement avec citrate de fer.....	45
CONCLUSION GÉNÉRALE		
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES		
ANNEXES		

Liste des tableaux :

Tableau II.1. Différentes techniques de réhabilitation (Watson, 1999).....	22
Tableau IV.1 : Conditions opératoires des différents essais.....	37
Tableau IV.2. Caractéristiques physico-chimiques du sol.....	38
Tableau IV.3. : Évolution du pH pour le système C.....	39
Tableau IV.4. Évolution du pH pour le traitement 2.....	40
Tableau IV.5. : Les différents systèmes utilisés.....	40

Liste des figures :

Figure II.2: Réaction Fenton en milieu acide.....	25
Figure II.3: Mécanisme de réaction de Fenton (Daneshvar, 2007).....	26
Figure III.1 : Détermination de la masse volumique et de la porosité.....	30
Figure III.2: Schéma de principe d'un perméamètre à charge constante.....	31
Figure IV.1. : Évolution des TPH en fonction du temps pour les différents systèmes.....	41
Figure IV.2 : Rendement d'élimination du gasoil au cours du temps pour le traitement avec citrate de fer.....	42
Figure IV.3. : Rendement d'élimination du gasoil au cours du temps par carbone organique	42
Figure. IV.4 : Évolution de la microflore bactérienne.....	44
Figure IV.5. : Évolutions de la teneur du gasoil (évaluée par la méthode gravimétrique) et du carbone organique en fonction de la durée du traitement.....	45
Figure IV.6.. % d'élimination des systèmes biotique et abiotique.....	46
Figure IV.7 Rendement d'élimination du gasoil dans les différents systèmes.....	47

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Dix ans auparavant, le sol était négligé par les politiques publiques. Qu'il s'agisse des aspects quantitatifs, avec l'érosion des sols qui se développe même dans les zones de plaine, ou de l'artificialisation des surfaces sous le béton ou le bitume ; ou qu'il s'agisse des aspects qualitatifs, avec les divers types de pollutions, concentrées ou diffuses, organiques ou minérales, l'évolution du sol dans son ensemble est mal connue. Ce déficit de connaissances de ce compartiment majeur pour l'environnement résulte du fait que, pendant longtemps, **ce n'était pas un problème**. Les déversements chimiques, mis en œuvre par l'agriculture, ou découlant de l'activité industrielle, les émissions des transports, ou encore des déchets urbains, ont constitué autant d'agression que les qualités auto-épuratrices des sols ne peuvent pas toujours éliminer. Ce qui fait apparaître la notion de « charge critique », une limite qu'il ne faudrait pas dépasser en termes de déversements sans altérer définitivement la qualité du sol.

De ce fait, la dépollution des sites agressés ou pollués a fait le titre de plusieurs travaux de recherches dans le monde entier ; comme Nam en 2001 et Valderrama en 2009 qui durant les années 2000, se sont tournés vers le domaine du sol et sa remédiation

Ghazali s'intéressa à la dépollution des sols contaminés par les hydrocarbures.

En effet, l'industrie pétrolière, reste aujourd'hui la plus grande source de pollution de tous les écosystèmes, en particulier celle des sols et des sous sols. De nombreux déversements accidentels ou réguliers d'hydrocarbures ont bouleversé les écosystèmes des sols par leurs toxicités, et leurs mutagénèses, portant atteinte à la biodiversité des systèmes biotiques du sol et par la suite à la santé humaine (1)

De nombreuses techniques sont mises en œuvre pour la remédiation et la réhabilitation des sols. Le traitement par oxydation biologique et chimique qui fera l'objet de notre étude est souvent utilisé pour le traitement des polluants organiques récalcitrants.

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 peroxyde d'hydrogène 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).

Le présent mémoire est organisé de la manière suivante :

1. Une partie bibliographique introduit quelques notions essentielles pour la compréhension de la remédiation des sols pollués par les hydrocarbures ainsi que les différentes techniques de traitements, en particulier les procédés d'oxydation avancée.
2. Une partie expérimentale consacrée d'abord à l'ensemble des méthodes et matériels utilisés, ensuite aux résultats obtenus dans le cas du traitement d'un sol pollué par du gasoil dans des bioréacteurs gaz solide
3. Une conclusion et perspectives.

GÉNÉRALITÉS SUR LE SOL

I.1 Le sol

Le terme sol est généralement utilisé dans son premier sens c'est-à-dire « ce qui est sous nos pieds », mais aussi pour désigner la couche meuble et l'ensemble de la croûte terrestre. Du point de vue fonctionnel, il est le produit de l'altération, du remaniement et de l'organisation des couches supérieures de la croûte terrestre sous l'action de la vie, l'atmosphère et des échanges d'énergie qui s'y manifestent.(2)

Le sol est un des compartiments essentiels de l'écosystème, agissant comme contrôleur et révélateur de nombreux processus écologiques par ses caractères physiques, chimiques et biologiques, à court et à long terme (3).

I.2 Composition du sol

Le sol est un écosystème très varié, composé des 3 phases élémentaires : solide, liquide et gazeuse.

I.2.1 La phase solide

Elle constitue la partie solide du sol, composée de :

- particules minérales comme l'argile ou le limon, issues de la désagrégation physique et l'altération biochimique des roches ;
- particules organiques issues de la décomposition des êtres vivants.

I.2.2 La phase liquide ou la solution du sol :

La phase liquide du sol ou *solution du sol* est une phase très mobile, elle assure : le transport des substances entre les autres fractions, la lixiviation des cations lors de la pédogénèse et est le siège de nombreux processus de solubilisation et ou d'insolubilisation (4).

I.2.3 La phase gazeuse

Dans le sol, l'air occupe les pores abandonnés par l'eau lors de son retrait, les plus grossiers d'abord ensuite les plus fins. Sa quantité dépend de la combinaison structure-teneur en eau.

Les difficultés techniques font que la connaissance des gaz du sol est bien moins avancée que celle des autres constituants, malgré le rôle essentiel de ces gaz dans la régulation des échanges à l'intérieur du sol et avec l'air extérieur (1)

I.3 Propriétés du sol

I.3.1 Propriétés physico-chimiques du sol

Les constituants du sol interagissent pour lui conférer ses propriétés. Leurs proportions, leurs variabilités spatio-temporelles, la vitesse des flux qui les relie influencent le fonctionnement du système (5).

Les propriétés du sol influant sur le transfert et le comportement des polluants dans le sol sont : la porosité, la texture et la composition minéralogique.

Contrairement aux nappes, le sol dans sa partie superficielle n'est pas saturé en eau, il contient de l'air dont l'oxygène entraîne des réactions aérobies dégradant certaines substances en sous-produits potentiellement toxiques. Un excès d'eau bloque les transferts gazeux tandis qu'un déficit d'eau, inhibe l'activité bactérienne et les transferts entre les différentes phases en présence.

La texture du sol peut être décrite qualitativement en fonction de son aspect, ou quantitativement à partir des proportions de particules minérales plus ou moins grossières, sans tenir compte de la matière organique présente.

La composition minéralogique, et notamment la richesse relative en minéraux argileux, influe fortement sur l'aptitude du sol à retenir momentanément ou fixer les polluants.

L'acidité du sol et son état rédox sont les deux paramètres physico-chimiques qui influent sur la mobilité et le transfert de certains éléments. Ils influent également sur les possibilités d'une activité microbienne aérobie ou anaérobie.(6)

La matière organique joue un rôle à la fois sur l'aptitude du sol à retenir momentanément ou à fixer les polluants, sur le climat chimique, la disponibilité de colloïdes et sur les réactions biochimiques amenant à leur dégradation (6)

I.3.2 Biologie du sol

Le sol est un milieu vivant. En effet, sa composition minéralogique, sa phase liquide et son écosystème présentent un milieu favorable aux développements des genres et espèces microbiologiques, comme les bactéries, les champignons, ...

Le sol constitue un réservoir très important de microorganismes : bactéries et champignons. La densité bactérienne est estimée à $10^{+6} - 10^{+9}$ UFC par gramme de sol sec des horizons superficiels présentant une biomasse de 1500 kg par hectare pour une profondeur de 20 cm. Les champignons, pour leur part, peuvent former une biomasse atteignant 3500 kg par hectare (7).

Cette microflore est dense et diversifiée. Jusqu'à un passé récent, on n'avait accès qu'aux populations susceptibles d'être cultivées in vitro or la microflore cultivable ne représente que 0,1 à 10 % de la microflore totale. Actuellement, on estime le nombre de génotypes microbiens différents par gramme de sol à 10^{+4} (7).

REMÉDIATION DES SOLS POLLUÉS

Dans ce chapitre, nous allons parler de la pollution des sols et sous-sols, en particulier par les hydrocarbures HC et les différentes méthodes de remédiation. Les procédés biologiques sont de plus en plus envisagés dans la mesure où ils s'intègrent dans le cadre du développement durable, ils sont écologiques et peu coûteux comparés aux autres traitements physico chimiques et thermiques.

Toutefois, leur application est limitée du fait de la durée des traitements, des concentrations résiduelles et la récalcitrance de certains polluants. Aussi, nous nous intéresserons aux méthodes d'oxydations biologiques et chimiques qui ouvrent de bonnes perspectives pour la remédiation des sols et sites pollués.

II.1 Pollution des sols et sous-sols

La pollution est la contamination du sol par des substances qui altèrent le fonctionnement naturel des écosystèmes, ainsi que la qualité de vie et la santé humaines. Les polluants du sol sont très diversifiés, ils peuvent être d'origine minérale ou organique et proviennent essentiellement des activités humaines.

Divers polluants organiques sont particulièrement impliqués dans la pollution des sols et sous-sols, on peut citer : les hydrocarbures aromatiques polycycliques HAP, les polychlorobiphényle PCB, les huiles, les métaux lourds, les pesticides et herbicides,... Ils proviennent principalement: des activités industrielles (production d'énergie, métallurgie, industrie chimique...), urbaines (transport, gestion et traitement des déchets), et agricoles (utilisation de produits phytosanitaires).

En fonction du mode d'apports des polluants au sol et de l'étendue des pollutions, on distingue :

- **des pollutions ponctuelles ou accidentelles**, se caractérisant par des déversements très localisés (pollution localisée), dans l'espace et dans le temps, d'un nombre limité de produits à des concentrations élevées.
- **des pollutions diffuses**, impliquant des polluants à faibles concentrations sur de grandes surfaces, c'est le cas de la pollution des sols par les polychlorobiphényles (PCB) et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) provenant de dépôts atmosphériques ou des pollutions dues aux pesticides lors de leur usage agricole.(8)

Les produits pétroliers, ou encore les hydrocarbures, du fait de leur utilisation massive, constituent des polluants importants des sols, sous-sols et aquifères. C'est pour cela que la recherche s'est tournée vers la détection et l'élimination de ces polluants dans le sol(9).

II.2 Hydrocarbures

Les hydrocarbures sont des molécules qui ne contiennent que du carbone et de l'hydrogène (10).

II.2.1 Types d'hydrocarbures

II.2.1.1 Les hydrocarbures saturés

Ce sont des molécules linéaires ou ramifiées à longues chaînes. On distingue les alcanes linéaires de formule générale C_nH_{2n+2} , qui sont facilement dégradables. Contrairement aux alcanes linéaires, les alcanes ramifiés (iso alcanes) se caractérisent par des branchements qui les rendent résistants à la dégradation (11).

II.2.1.2 Les hydrocarbures insaturés

Les alcènes, composés issus principalement du craquage du pétrole, ont pour formule générale C_nH_{2n} . Les molécules contiennent une seule double liaison $C=C$. Les alcynes constituent la troisième grande famille d'hydrocarbures aliphatiques. Ils ont pour formule générale C_nH_{2n-2} ; une molécule d'alcyne contient une triple liaison $C\equiv C$.

II.2.1.3 Les hydrocarbures aromatiques

Un hydrocarbure aromatique est une substance dont les molécules possèdent un cycle insaturé à 6 atomes de carbone. On distingue, les aromatiques simples (benzène, toluène, éthyle-benzène et xylène (BTEX)) et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) qui ont été inscrits en 1976 dans la liste des polluants prioritaires établis par l'Agence de protection de l'environnement des Etats-Unis (EPA) .

II.2.2 Gasoil

Le gasoil est composé des quatre structures principales d'hydrocarbures :

- n-alcanes ou n-paraffines (l'octane et l'heptane jouent un rôle particulier) ;
- iso-alcanes ou iso-paraffines ;
- cyclanes ou cyclo-paraffines ;
- composés aromatiques (BTEX et HAPs)(10).

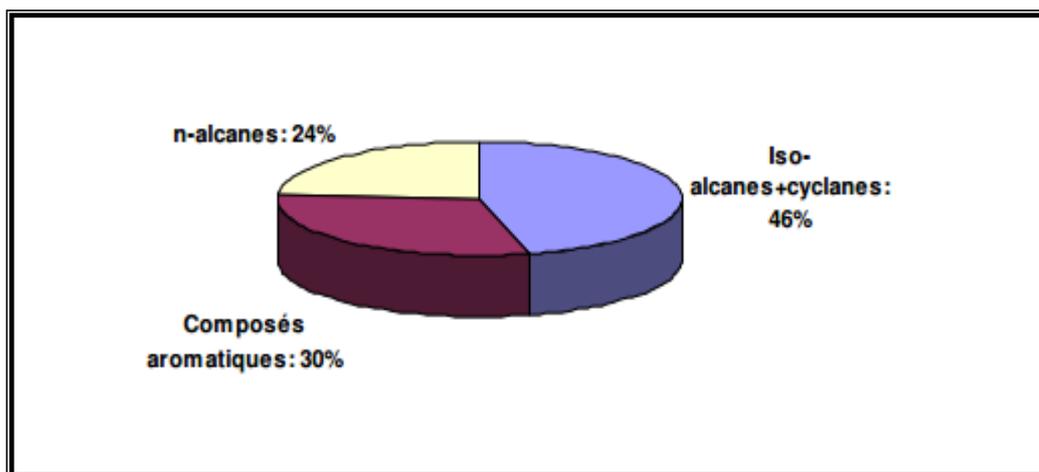


Figure II.1 : Composition chimique du Gasoil (12)

II.2.3 Biodégradabilité des hydrocarbures

La biodégradation des composés organiques dépend de leur structure chimique, de leur concentration et de leur accessibilité à la flore microbienne. Le potentiel de biodégradation permet de classer les polluants en composés dégradables, persistants (ne changeant pas d'état spontanément) et récalcitrants.

En règle générale, les hydrocarbures de faible poids moléculaire sont plus facilement biodégradables que les grosses molécules et la vitesse de dégradation dépend du nombre de carbone et du degré de ramification. En général, les taux de biodégradation dans des conditions aérobies sont considérablement plus élevés que ceux dans des conditions anaérobies Mukherji et Zappi. (13), (14)

Les alcanes entre C10 et C20 sont des substrats aisément dégradables, tandis que les composés à chaîne plus courte sont un peu plus toxiques. Les alcanes à chaînes plus longues entre C20 et C40 (cires) sont des solides hydrophobes difficiles à dégrader du fait de leur faible solubilité et biodisponibilité. Les alcanes à chaînes ramifiées sont également dégradés mais beaucoup plus lentement que les alcanes à chaînes linéaires correspondants (9). Les hydrocarbures aromatiques polycycliques à nombre de cycles élevé (>4) sont les plus résistants et sont considérés comme réfractaires à la biodégradation. En général, la biodégradabilité des molécules d'hydrocarbures diminue avec l'augmentation du nombre de carbone, de ramifications et de cycles.

Les différentes compositions en classes structurales d'hydrocarbures composant le gasoil selon l'origine expliquent les taux de dégradation variables. Le taux de biodégradation peut être proche de 100% lorsque les alcanes linéaires sont abondants.

II.2.4 Paramètres contrôlant la biodégradabilité

II.2.4.1 Humidité

Les études de biodégradabilités des hydrocarbures suggèrent que les particules d'hydrocarbures absorbées (adsorbées) par la matière organique du sol ou la partie argileuse, ne sont pas accessibles aux microorganismes, et donc non biodégradables, et leur passage en phase liquide est important car il les rend disponibles pour les microorganismes. C'est pourquoi un taux d'humidité d'au moins 10% est important lors de la biodégradation (15)

En plus de ce phénomène de transport, les processus métaboliques des microorganismes requièrent un taux d'humidité minimal supérieur à 2% en masse. Des taux d'humidité du sol inférieurs à 2% limitent la croissance microbienne et les vitesses de biodégradation (16).

II.2.4.2 pH

Selon Gabet (17), la plupart des microorganismes sont capables de se développer dans une gamme de pH se situant entre 5 et 9 avec un optimum de croissance entre 7 et 7,8.

II.2.4.3 Température

Le métabolisme microbien et la biodégradation des composés organiques augmentent avec l'augmentation de la température (18). (19)observent que l'augmentation de la température (4°C - 20°C) ne contribue pas à l'augmentation du nombre des microorganismes totaux mais contribue à une légère augmentation des micro-organismes spécifiques de la dégradation des hydrocarbures.(20).

II.2.4.4 Nutriments

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 (21). L'addition d'azote et de phosphore est régie par différents rapports C/N/P dont 100/10/1 ou celui de Redfield considérés comme des rapports optimums(22).

II.2.4.5 Oxygène

L'oxydation biologique en présence d'oxygène comme accepteur final d'électrons (oxydation aérobie) est le mécanisme primaire dans la dégradation des hydrocarbures. Elle fait appel aux hydroxylases et oxygénases, deux enzymes importantes pour le catabolisme des hydrocarbures par les microorganismes, pour lesquels l'oxygène est indispensable. (23) , (24)

II.3 Dépollution des sols et sous-sols

Selon le degré de pollution des sols et du risque qu'ils représentent directement pour la santé humaine et les écosystèmes, des techniques particulières de dépollution doivent être mises en œuvre. Il n'existe aucune méthode de remédiation « universelle » applicable à tous les sols pollués (25).

La dépollution peut être mise en œuvre à travers plusieurs procédés tels qu'illustré dans le tableau II.4.

Tableau II.1. Différentes techniques de réhabilitation (26)

Catégorie de Traitement	Nature du Traitement		Efficacité sur les groupes de contaminant
Confinement			
In situ	Physiques	Venting / Extraction sous vide	
		Stripping Injection d'air ou de vapeur	Solvants chlorés Volatils
		Extraction électrique	
	Biologiques	Bioventing	Volatils résiduels, Huiles et Lubrifiants du gasoil
		Biosparging	
		Biofiltration	
		Bioslurping Phytoremédiation	
Ex situ	Lavage		
	Thermiques	Désorption thermique Chauffage direct ou indirect	Volatils, Semi-volatils, Polychlorobiphényles, Phénols chlorés, Pesticides, Herbicides, Dioxines/Furanes, Cyanides
		Pyrolyse Chauffage direct ou indirect	
	Chimiques	Extraction par solvant	Semi-volatils halogénés, Volatils et Semi-volatils non halogénés, PCB, Pesticides
		Immobilisation	
		Oxydation	
	Biologiques <i>Biostimulation et/ou Bioaugmentation</i>	Compostage	Peu volatils
		Landfarming	Peu volatils
		Biopile	Gasols, PCB
		Bioréacteur	

Nous nous intéresserons en particulier aux :

- **Procédés biologiques** représentent toutes les méthodes de traitement de sols faisant appel aux microorganismes : bactéries, champignons et autres.
- **Procédés physico-chimiques** sont toutes les techniques qui consistent à transférer les polluants en se servant d'un fluide, ou bien les faire réagir avec un réactif chimique.
- **Procédés combinés** sont des techniques nouvelles qui font appel aux deux procédés précédents en même temps, quand l'un des deux n'est pas performant appliqué seul (25).

Toutes ces techniques peuvent être mises en œuvre *ex situ* (excavation des sols contaminés et traitement "hors site" ou "sur site") ou *in situ* (décontamination sans excavation). Ces dernières sont préférées pour traiter des sites encore en activité ou lorsque la zone polluée est trop étendue pour avoir recours à l'excavation (27)(28).

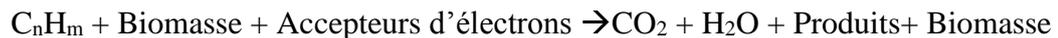
II.4 Oxydation des hydrocarbures

La combinaison d'oxydation biologique et chimique est plus efficace que les deux traitements réalisés seuls, d'après Kulik en 2006 et Jonsson en 2007.(29) (30)

Nam , Lee et Kulik ont conclu que l'utilisation de l'oxydation Fenton comme pré-oxydation des HC dans le sol donnait des produits d'oxydation plus solubles dans la solution du sol et donc plus accessibles aux microorganismes (31), (32),(29).

II.4.1 Oxydation biologique

Les procédés d'oxydations biologiques sont des procédés de traitement qui font appel à des réactions d'oxydoréduction par le biais de microorganismes, selon la réaction :



Cette réaction peut se faire en conditions anaérobies ou aérobies, toutefois, la présence d'oxygènes accélère le processus de dégradation(33).

L'oxydation biologique ou la bioremédiation est peu coûteuse et peut être appliquée *in situ* sans excavation du sol ou *ex situ*. Elle peut être applicable selon différentes méthodes :

- **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 peut 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 (34).

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 (35).

- **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, sulfates), par ajustement du pH et du taux d'humidité,... pour pallier aux conditions intrinsèques du milieu environnemental.

- **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.(36)

II.4.2 Oxydation chimique

L'oxydation est une réaction chimique où un composé cède un ou plusieurs électrons à un autre composé. L'oxydant est le composé accepteur d'électron(s) et le réducteur (le polluant) est le composé donneur d'électron(s).

Généralement, ce type d'oxydation conventionnelle n'est pas suffisant lors de l'élimination de polluants réfractaires.

Des procédés d'oxydation avancés ou encore POA sont alors introduits au début des années 80 définis 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 tels : les permanganates, les persulfates, le peroxyde d'hydrogène, ...

Les procédés d'oxydation avancée ou encore POA représentent une technique nouvelle, développée dans le cadre du traitement des sols contaminés par des produits récalcitrants comme les huiles et les carburants. (37)

II.4.3 Oxydation Fenton

Utilisé seul, le peroxyde d'hydrogène, H₂O₂, n'est généralement pas assez efficace pour dégrader les polluants organiques. De plus, il se décompose relativement vite (en moins d'un jour) et peut aussi se comporter en réducteur. C'est pourquoi, il est habituellement couplé à des catalyseurs métalliques afin de produire des radicaux hydroxyles beaucoup plus puissants. Le catalyseur le plus courant, est l'ion ferreux Fe²⁺. Son association avec le peroxyde d'hydrogène s'appelle « réactif de Fenton » (38). Et la réaction est comme suit :



L'oxydation, dans ces conditions, se fait à des pH relativement acides inférieurs à 5, car au dessous de cette valeur les ions ferreux ont tendance à précipiter. (39)

De nombreuses réactions parasites accompagnent cette réaction selon le milieu et les conditions opératoires.

La Figure 2 schématise la formation des radicaux hydroxyles à partir du réactif de Fenton, sa réaction avec les composés organiques et minéraux mais aussi la régénération du Fe^{2+} et du radical hydroperoxyde à partir du complexe ferrique $(\text{FeOH}_2)^{2+}$ issu de la réaction entre le fer ferrique et le peroxyde d'hydrogène.

Cette complexité provient de la réaction entre le Fe^{3+} et le H_2O_2 d'une part et la réaction des radicaux formés avec les réactifs Fe^{2+} et H_2O_2 , d'autre part. Les ions Fe^{2+} et le Fe^{3+} peuvent également se lier à des ligands pour former d'autres complexes dans le milieu (40)

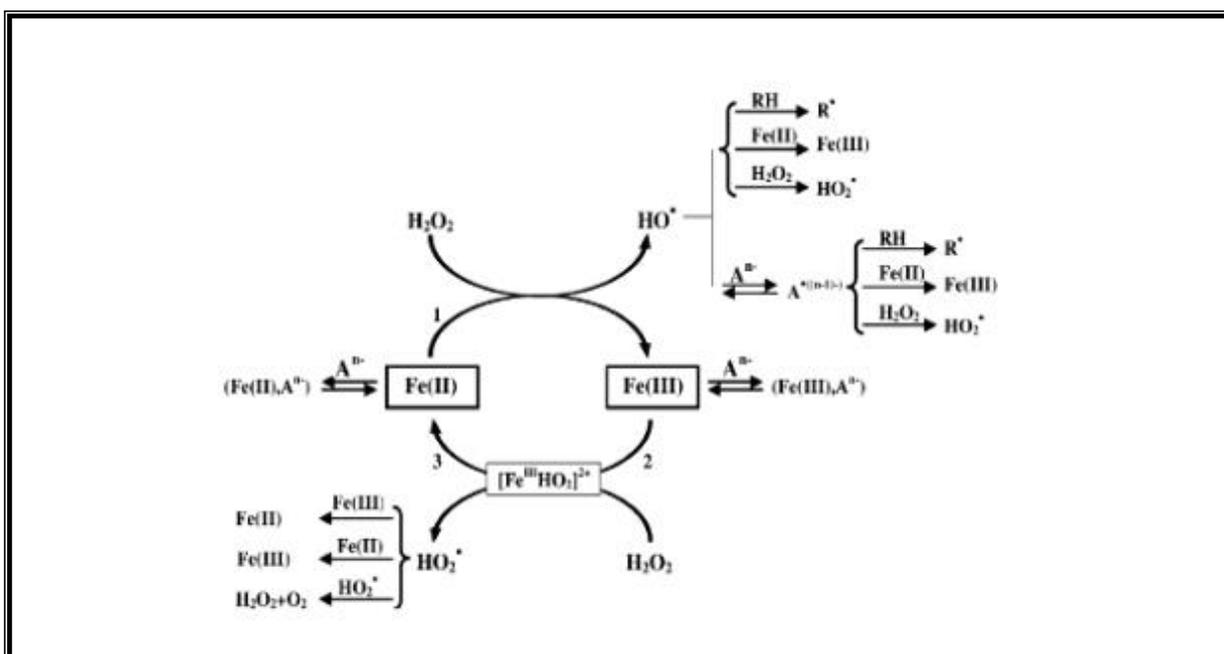
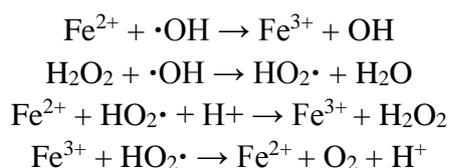


Figure II.2: Réaction Fenton en milieu acide.

II.4.3.1 Mécanisme de décomposition du H_2O_2 par Fe^{2+} en solution aqueuse

- $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$

La réaction spontanée entre les ions ferreux Fe^{2+} et le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 dans une solution aqueuse et acide passe par l'oxydation des ions ferreux Fe^{2+} en ions ferriques Fe^{3+} , en mettant en jeu la formation des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$). Elle peut être suivie par plusieurs réactions.



Cette série de réactions présente seulement les réactions majoritaires dans le procédé Fenton où le fer joue le rôle de catalyseur.

- $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$:

Le fer peut se trouver initialement dans le procédé Fenton sous deux formes ferreux Fe^{2+} ou ferrique Fe^{3+} , mais la vitesse de dégradation du polluant est plus faible dans le cas du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ que celle du couple $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$. Cela est dû à l'étape de réduction des ions Fe^{3+} en Fe^{2+} avant la production des radicaux OH (41).

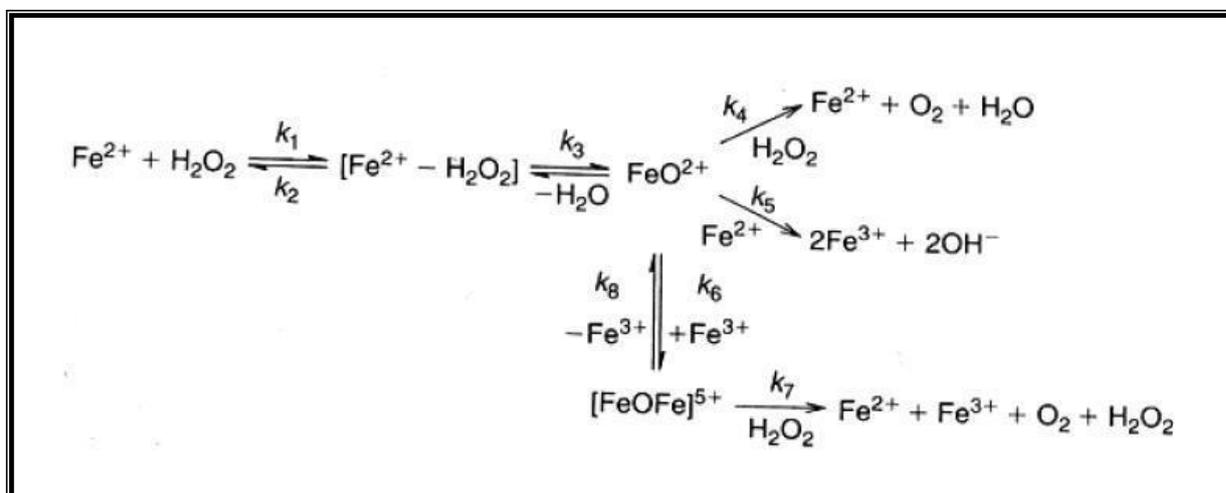


Figure II.3: Mécanisme de réaction de Fenton (42)

II.4.3.2 Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton

II.4.3.2.1 Effet de la concentration des réactifs – rapport $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$

Une augmentation de la concentration en fer accélère la cinétique d'oxydation sans toutefois influencer le rendement de celle-ci. Au contraire, une augmentation de la quantité de peroxyde d'hydrogène entraîne un accroissement de l'efficacité de dégradation sans influence notable sur la cinétique.

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.(43)

II.4.3.2.2 Effet du pH

La réaction de Fenton s'applique de façon optimale à un pH compris entre 2,5 et 4(44).

En effet, en dessous du pH 2,5, trois mécanismes vont diminuer l'efficacité de la réaction :

- la formation de complexe ferreux ;
- l'inhibition de la réaction entre Fe^{2+} et H_2O_2 ;

- 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. (45)

II.4.3.3 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. (46)

II.4.4 Oxydations Fenton modifiées

Toutes les réactions se déroulant dans des conditions différentes de la réaction Fenton conventionnelle sont appelées « réaction Fenton modifiées ».

Dans le sol, le pH très acide de la réaction Fenton conventionnelle, peut modifier les caractéristiques initiales de ce dernier, inhiber toute activité bactérienne et ne peut permettre une éventuelle biodégradation (47), (48)

La réaction Fenton est modifiée pour permettre la présence de radicaux hydroxydes dans des pH relativement neutres, également pour solubiliser les particules de fer déjà présentes. La modification peut se faire moyennant l'ajout d'agents chélates biodégradables comme le catéchol, ou encore l'acide gallique. Le réactif de Fenton modifiée utilisée dans cette étude est considéré comme étant plus compatible avec les micro-organismes, car il fonctionne avec un pH neutre (49).

Des agents chélates biodégradables comme le catéchol, l'acide nitrilotriacétique ou encore l'acide citrique et l'acide gallique, sont ajoutés pour permettre le maintien *des radicaux OH* dans un domaine de pH relativement neutre (50), (51)

II.4.5 Oxydation Fenton-like

Toute réaction Fenton qui utilise une source de fer non dissoute est définie comme étant une réaction Fenton-Like (52). Celle-ci peut être catalysée par une source hétérogène de fer, ou d'autres métaux de transition déjà présents dans la solution. Dans le cas des sols, la réaction Fenton se fait entre le peroxyde d'hydrogène et le fer dissout dans le sol ou sous forme minérale.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Dans ce chapitre, nous allons détailler la méthode d'échantillonnage ainsi que toutes les méthodes utilisées pour la caractérisation et le traitement du sol étudié.

I.1 Échantillonnage du sol

L'échantillonnage du sol est la première étape avant chaque étude. Le sol est étalé à l'air libre pendant 15 jours pour sécher pour être ensuite nettoyé et tamisé manuellement pour récupérer la fraction inférieure à 5mm. Après un premier échantillonnage, le sol a été à nouveau tamisé manuellement pour récupérer la fraction inférieure à 02mm.

Cette dernière a été homogénéisée par trois opérations successives de quartage. Le quartage est une opération d'échantillonnage permettant de diviser un tas de granulats et quartiers, afin de sélectionner un échantillon représentatif du matériau.

I.2 Caractérisation physico-chimique du sol

La caractérisation d'un sol est une étape très importante lors de son analyse ou autre manipulation.

I.2.1 Analyse granulométrique

La répartition selon la taille des particules du sol est obtenue par l'analyse granulométrique par la méthode du tamisage par voie sèche ou humide (Annexe 1) et sédimentométrie (Annexe 1).

I.2.1.1 Tamisage

Cette opération consiste à placer une masse donnée d'échantillon représentatif de sol 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 refus sur chaque tamis sont ensuite pesés et rapportés à la masse initiale de sol la norme DIN ISO 3310-1.

I.2.1.2 Sédimentométrie

La sédimentométrie représente un essai géotechnique qui complète l'analyse granulométrique par tamisage, elle s'applique à des diamètres de particules inférieurs à 80 μ m. La méthode se base sur la loi de Stokes qui exprime la vitesse moyenne de sédimentation d'une particule sphérique dans un liquide visqueux en fonction du diamètre de cette particule. L'essai de sédimentométrie s'effectue selon la norme NF P94-056.

I.2.2 Densité et porosité

La détermination de la densité, la masse volumique et la porosité d'un sol, s'effectue suivant le même protocole dit la méthode de l'éprouvette graduée : Cette méthode, consiste à introduire une masse donnée de solide sec (m_s) dans une éprouvette et remplir les pores du solide avec un volume d'eau en excès bien défini. L'éprouvette est pesée à chaque étape et le volume d'eau ajouté est lu sur les graduations de l'éprouvette.

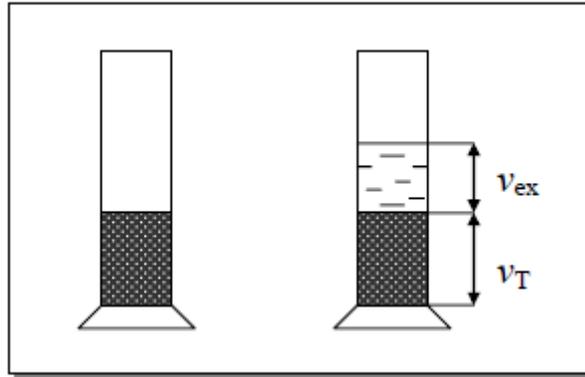


Figure III.1 : Détermination de la masse volumique et de la porosité

$$m_T = m_s + m_p + m_{ex}$$

Et le volume total du solide immergé est : $V_T = V_s + V_p$

$$\rho_s = m_s / V_s$$

$$V_p = m_p / \rho_{eau}$$

$$\rho_s = m_s / (V_T - V_p)$$

$$V_p = (m_T - m_s - m_{ex}) / \rho_{eau}$$

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V_T}$$

Avec :

m_T : masse totale (g) ;

m_s : masse du solide sec (g) ;

m_{ex} : masse d'eau en excès (g) ;

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

V_p : volume d'eau emprisonné dans les pores (cm^3) ;

V_s : volume du solide (cm^3) ;

V_T : volume apparent du solide (cm^3) ;

ε : porosité du sol.

I.2.3 Taux d'humidité

Le taux d'humidité quantifie la quantité d'eau se trouvant dans le sol. Il est déterminé selon la norme **NF X 31-102** qui consiste à :

Verser une masse (m_0) précise de l'échantillon dans un creuset en céramique ou porcelaine et les mettre à l'étuve durant 24h à la température de 105°C, puis noter la masse après séchage (m_1).

Le taux d'humidité est exprimé en pourcentage par la relation :

$$\mathbf{Hu\ (\%)} = (m_0 - m_1) / m_0 * 100$$

I.2.4 Perméabilité

La détermination de la perméabilité se fait avec un perméamètre à charge constante ou variable selon la norme XPP 94-0901. 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 β qui est égale à :

$$\beta = \frac{s \times L}{S \times t} \ln \left(\frac{h_1}{h_2} \right)$$

Avec

β : la perméabilité (cm/s)

s : section du tube d'eau

S : section du moule

L : hauteur du moule

h_1 et h_2 : hauteurs initiale et finale d'eau respectivement

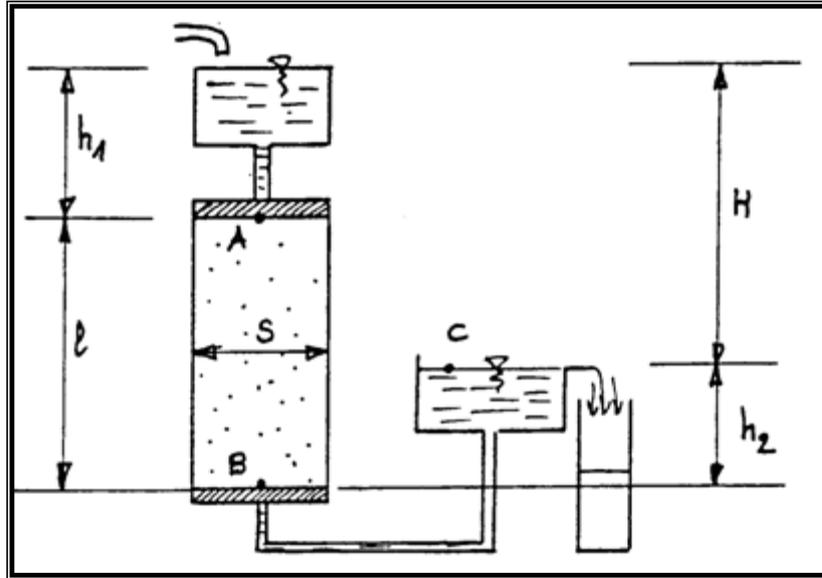


Figure III.2: Schéma de principe d'un perméamètre à charge constante

I.2.5 Matière organique

La matière organique constitue la chaire du sol, sa détermination se fait selon la norme **NF-X31 071**, suivant le protocole cité ci dessous :

1. Peser une masse donnée de l'échantillon de sol m_0 et l'introduire dans une étuve à 105°C durant 01 heure. Après refroidissement, on note la masse m_2 ;
2. Placer ensuite l'échantillon dans un four durant 20 minutes à la température de 550°C . On note m_3 .

La matière organique MO est calculée à partir de la relation :

$$\text{MO} = (m_2 - m_3) / m_0$$

m_0 : masse initiale du sol ;

m_2 : masse du sol après séchage à 105°C ;

m_3 : masse du sol après séchage à 550°C .

I.2.6 Carbone organique

La valeur du carbone organique peut se déduire directement de celle de la matière organique dans le cas d'un sol agricole et non pollué selon la formule :

$$\text{CO} = 0,58 \times \text{MO}$$

La détermination du carbone organique est déterminée oxydation selon la norme NF ISO 14235, par la méthode d'Anne. Le dosage du carbone organique du sol se fait par oxydation à chaud du sol avec une solution de bichromate de potassium en milieu sulfurique. La quantité de bichromate en excès est dosée par une solution de sel de Mohr en présence de diphénylamine (Annexe 3).

I.2.7 Potentiel Hydrogène

Le pH se mesure avec un pH mètre selon la norme **NF ISO 10 390** où 10g de sol sont introduits dans un bécher de 100mL avec 25ml d'eau distillée. La mesure se fait après une agitation de 30 minutes et un repos de 02 heures.

I.2.8 Conductivité

La conductivité est mesurée avec un conductimètre suivant la norme **ISO 11265 :1994** où 05 g de sol sont introduits dans un bécher avec 100ml d'eau distillée. La lecture se fait après une agitation de 5 minutes et une décantation de 24 heures.

I.2.9 Dosage des nutriments

Le dosage des nutriments du sol s'effectue après les avoir solubilisés dans l'eau distillée en mélangeant 10g de sol avec 100ml d'eau distillée.

I.2.10 Nitrites

Selon la norme (**ISO 677-NF EN 26777**), les nitrites sont dosés par la méthode du 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 $\lambda = 537 \text{ nm}$.

I.2.11 Nitrates

Selon la norme (**NF T 90 102**), les nitrates sont transformés en dérivé nitro-phénol-sulfonique coloré au moyen de l'acide sulfophénique par la méthode de réactif sulfophénique, la lecture se fait à l'aide d'un spectromètre à une longueur d'onde de 440nm.

I.2.12 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 NH_4^+ et le réactif de Nessler (iodo-mercurate de potassium alcalin) avec formation d'un composé de coloration variant du rouge au brun, qui peut être dosé à une longueur d'onde égale à 420nm. L'ajout dans le milieu réactionnel de tartrates doubles 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.

I.2.13 Phosphore

Le phosphore est dosé selon la norme (**NF EN 1189**). Les ions ortho-phosphates en solution acide (H_2SO_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 $\lambda = 800 \text{ nm}$.

I.3 Caractéristiques bactériologique du sol

La caractérisation bactériologique se fait par la méthode des dilutions et d'ensemencement en profondeur sur boîtes Pétrie. Pour ce faire, on prépare des dilutions d'une solution de sol+eau physiologique (10% m/v), un volume de 1mL est prélevé de chaque dilution et mis dans une boîte Pétrie vide, avant coulage de la gélose nutritive. Les échantillons ainsi préparés seront mis en incubation à 37°C pendant 24h à 72h.

I.4 Hydrocarbures du sol

I.4.1 Hydrocarbures du sol

La source d'hydrocarbures est le gasoil. La détermination de la concentration de gasoil a été déterminée par méthode de gravimétrie après extraction de la matrice du sol et par dosage du carbone organique.

I.4.2 Extraction du gasoil de la matrice du sol

L'extraction du gasoil de la matrice du sol a été effectuée par ultrason à température ambiante, ceci après lavage avec le dichlorométhane

I.4.3 Dosage du carbone organique

Le dosage du carbone organique après extraction, se fait par attaque du bichromate de potassium et d'acide sulfurique (dosage carbone organique I.2.6)

RÉSULTATS ET DISCUSSION

La pollution du sol et des sites par les hydrocarbures et leur réhabilitation sont des sujets d'actualité dans le domaine de l'environnement et du développement durable. En effet, les hydrocarbures et les huiles sont les polluants majoritaires du sol qui peuvent être cancérigènes, mutagènes, toxiques et surtout difficilement biodégradables du moins pour une majorité d'entre eux. Ils sont à l'origine de la pollution du sous-sol et des eaux souterraines.

Dans le cadre de la remédiation des sols, nous avons choisi d'étudier l'influence du couplage oxydation chimique et biologique sur l'efficacité d'un traitement de sol artificiellement pollué par un mélange d'hydrocarbures à des fortes concentrations 20g de gasoil/kg de sol sec sous des conditions aérobies.(tableau I)

Après caractérisation du sol étudié (essais A), nous avons procédé à la pollution de ce dernier, l'amendement en azote et phosphore et l'aspersion du sol en eau pour stimuler le développement des microorganismes.

Après incubation de 10jours à la température ambiante, différents traitements en microcosmes ont été effectués tels que le couplage oxydation chimique et biologique en présence d'acide citrique (essai E) et en présence de citrate de fer (essai G) tels que illustré dans le tableau IV.1

Afin de pouvoir quantifier la contribution des microorganismes à dégrader le polluant, un système abiotique a été utilisé dans les mêmes conditions que pour l'essai

Dans les traitements combinés d'oxydation chimique et biologique, le citrate de fer l'acide citrique ont été utilisés. Le citrate de fer ; outre sa contribution au réactif Fenton, il agit comme chélate. Dans le cas de l'acide citrique utilisé comme agent chélate, du sulfate de fer est rajouté.

Au préalable, des essais préliminaires ont été effectués pour vérifier la neutralité du pH tel qu'illustré dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Conditions opératoires des différents essais

Essais		Conditions		Paramètres de mesure
Caractérisation du sol	A	Selon les normes		Texture, d_{60} , d_{10} , ρ , ε , β pH, Hu, Conductivité, NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-}
Microcosmes Gaz-Solide-Liquide	B	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	30g de sol + 88ml d'eau + $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ 48h citrate de fer	pH
		75/1		
		150/1		
		225/1		
		300/1		
C	335/1	30g de sol+ 120mL d'eau+ $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ Acide de citrique 48h		
Microcosmes biotiques Gaz-Solide	D	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+*}$	30g de sol Citrate de fer Hu=10% + H_2SO_4 pH \approx 7 20jours	Humidité, TPH CO, Biomasse
		75/1		
		150/1		
		225/1		
		300/1		
	E	30g de sol Acide citrique + FeSO_4 C/N/P=100/10/1 pH \approx 7 Hu=10% 20jours		
F	30g de sol C/N/P=100/10/1 pH \approx 7 Hu=10% 20jours			
Microcosmes abiotiques Gaz-Solide	G	30g de sol+ NaN_3 C/N/P=100/10/1 + H_2O_2 pH \approx 7 Hu=10% 20jours		

II.1. Caractérisation du sol

Le sol étudié a été prélevé dans une parcelle de terre de l'École Nationale Polytechnique ; loin de toute source de contamination ; à une profondeur inférieure à 30cm c'est-à-dire dans l'horizon A.

II.1.1 Caractéristiques physico-chimiques

Les caractéristiques physico-chimiques du sol avant contamination par le gasoil et après séchage et homogénéisation par quartage sont présentées dans le tableau IV.2. 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 et sur son comportement vis-à-vis de l'eau et du polluant. Ceci permet également d'ajuster et contrôler les paramètres régissant le bon déroulement de la biodégradation tels les nutriments, le pH et l'humidité,...

Tableau IV.2. Caractéristiques physico-chimiques du sol

Paramètres	Résultats	Paramètres	Résultats
pH à T=18°C	8,53	Sable (%)	55
Masse volumique (g/cm ³)	1,89	Limons (%)	32
Porosité(%)	40	Argile (%)	13
Perméabilité (cm/s)	5,558*10 ⁻⁵	d ₆₀ (mm)	0,16
Humidité(%)	6,5	d ₁₀ (mm)	0,015
Conductivité (µS)	600	Cu (d ₆₀ /d ₁₀)	10,66
MO(%)	7,27	Carbone organique(%)	2,39
Nitrates(mg/g)	0,3	Phosphore (mg/g)	0,0028
Nitrites(mg/g)	1,5	Azote ammoniacal (mg/g)	0,14

Les résultats de mesure de la perméabilité et de l'analyse granulométrique par tamisage et sédimentométrie (Laboratoire LCTP) 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 10⁻⁸cm/s et 10⁻⁵cm/s (53)

L'humidité du sol est supérieure à 2% (54) et le pH est légèrement basique, ce qui permet devraient favoriser et permettre le développement bactérien dans les conditions appropriées.

Les nutriments (N,P) sont présents en quantités insuffisantes, ce qui a nécessité l'ajout d'une source d'azote (NH_4Cl) et une source de phosphore (KH_2PO_4). Les quantités de chaque entité ont été évaluées sur la base du rapport molaire C/N/P fixé à 100/10/1 (55).

II.1.2 Biomasse :

La caractérisation bactériologique du sol initial par la méthode du dénombrement en profondeur permet de conclure que le sol initial contient une biomasse insuffisante pour la dégradation des polluants. Ce ci est dû à l'insuffisance des nutriments dans le sol notamment le phosphore, présent à l'état de traces.

II.2 Pollution du sol

La pollution du sol avec du gasoil à été réalisée à l'échelle laboratoire à raison de 20g/kg de sol sec. Le sol à été amendé en azote et phosphore sous la forme de NH_4Cl et KH_2PO_4 respectivement selon le rapport C/N/P de 100/10/1, puis humidifié et le taux d'humidité massique est fixé à 10%. Le sol est ensuite laissé en incubation pendant 15 jours à température ambiante à l'abri de la lumière, après ajout du gasoil et amendement en phosphore et azote pour permettre le développement et l'adaptation des microorganismes.

II.3 Essais préliminaires dans des microcosmes gaz-solide-liquide

Des essais préliminaires A, B et C ont été effectués au laboratoire pour le suivi du pH dans le cas de microcosmes gaz-solide-liquide, selon les protocoles cités par Lu et Zhang. (56)

II.3.1 Influence du peroxyde d'oxygène sur le pH en présence de citrate de fer

Dans le cas du citrate de fer, nous avons fait varier le rapport molaire $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ en variant la concentration de citrate de fer, en référence à une étude effectué par Lu et Zhang.(56)

Différentes concentrations en catalyseur ont été préparées de telle manière à rajouter au mélange réactionnel sol+eau le même volume du mélange de citrate de fer et de peroxyde d'oxygène conformément au protocole de l'étude sus citée.

Une masse de 30 g de sol pollué est introduite dans un Erlen, avec un volume de 88mL d'eau. Le système est agité à 150 tr/min pendant 2h à température ambiante et à l'abri de la lumière. Après agitation, le pH est ajusté aux environs de 6,5 par addition d'acide sulfurique dans les différents systèmes (tableau IV.3), et la réaction Fenton modifiée est entamée en introduisant les réactifs.

Le pH est mesuré à une température qui varie entre 20°C pour le 1^{er} jour et 18°C pour le second.

Tableau IV.3. : Évolution du pH pour le système C

H ₂ O ₂ /Fe ³⁺	-/-	75/1	150/1	225/1	300/1
pH _i (t=0h)*	7,90	8,00	8,09	8,07	8,02
pH ajusté	6,50	6,55	6,45	6,41	6,48
pH (t=24h)	7,40	7,47	6,85	6,62	6,81
pH _f (t=48h)	7,25	7,21	6,89	6,69	6,85

* : avant ajout des réactif Fenton

Le tableau ci-dessus récapitule les variations du pH au cours de la réaction Fenton. Du fait que le pH du sol est relativement basique (aux environs de 8), il a été nécessaire de l'ajuster à 6.5 avant la réaction d'oxydation. Après 24h de réaction, nous avons constaté une légère augmentation de la valeur du pH, pour se stabiliser juste après. Après 48h de traitement, les valeurs du pH relevées se situent entre 6.7 et 7.3, propices à une activité microbienne, et laissent penser que la réaction Fenton modifiée est terminée.

II.3.2 Influence du peroxyde d'oxygène sur le pH en présence d'acide citrique

Nous avons choisi d'étudier l'influence du peroxyde d'oxygène en présence d'acide citrique sur le pH du milieu réactionnel et ceci selon les recommandations de Xu et Xin, qui ont démontré que l'acide citrique donnait de meilleures performances comme agent chélate par rapport à l'acide oxalique et le détergent des huiles à moteur le SOLV-X[®].

30g de sol pollué est mélangé à 120 ml d'eau avec 30ml de solution de catalyseur dans un Erlen. Un volume totale de 7,5ml de H₂O₂ est rajouté au mélange réactionnel en 5 fois selon un intervalle de temps de 5 heures, selon le protocole de Xu et Xin. (57)

Nous constatons qu'après additions successives du peroxyde en présence d'acide citrique et de sulfate ferreux, le pH reste pratiquement neutre.

Tableau IV.4. Évolution du pH en présence d'acide citrique.

V H ₂ O ₂ (ml)	0,0	1,5	3,0	4,5	6,0	7,5	9,0
pH ₀ (t=0h)	8,57	8,49	8,52	8,58	8,62	8,61	8,48
pH _f (t=24h)	8,57	7,37	7,36	7,53	7,57	7,25	7,26

L'addition de chélate ne favorise pas l'acidification du milieu. Le pH des deux systèmes reste au voisinage de la neutralité, et ceci permettra aux microorganismes de proliférer dans les microcosmes.

II.4 Traitement avec citrate de fer

Dans le but de générer une réaction Fenton au voisinage d'un pH neutre, un réactif Fenton modifié a été développé en utilisant le citrate de fer comme catalyseur et agent chélate.

05µl/g de sol de catalyseur à différentes concentrations ont été appliqués pour les différents systèmes. Le pH est ajusté à 6,5 avec de l'acide sulfurique pur avant l'addition du H₂O₂.

Tableau IV.5. : Les différents systèmes utilisés

(H ₂ O ₂ /Fe ³⁺) _{molaire}	0	75/1	150/1	225/1	300/1
H ₂ O ₂ mole	0	0,0147	0,0147	0,0147	0,0147
Fe ³⁺ *10 ⁵ mole	0	0,196	9,800	6,530	4,900

Différents traitements d'oxydations chimique et biologique ont été réalisés dans des microcosmes gaz-solide pour étudier la faisabilité du traitement à partir du suivi des TPH et de la biomasse.

II.4.1 Enlèvement du gasoil dans le cas du citrate de fer

Afin de suivre l'efficacité du traitement biologique du sol contaminé dans les réacteurs gaz-solide pour les systèmes biotiques et abiotique, nous avons opté pour le suivi de la teneur en gasoil : la méthode gravimétrique après extraction par ultrason et celle du carbone organique.

II.4.1.1 Hydrocarbures totaux du gasoil

Le suivi de l'enlèvement du gasoil à partir de la détermination des hydrocarbures totaux du gasoil dans le temps met en évidence une importante diminution de la teneur en gasoil les 10 premiers jours, en particulier pour les systèmes H₂O₂/Fe²⁺ de 150/1 et 225/1. Les teneurs en gasoil à la fin du traitement se situent entre 5,8 et 10 g/Kg de sol sec.

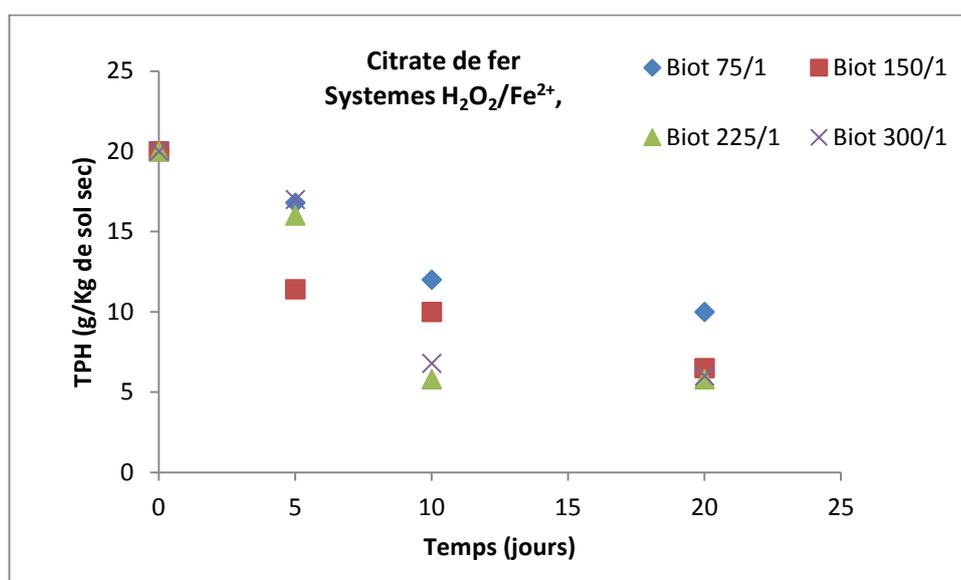


Figure IV.1. : Évolution des TPH en fonction du temps pour les différents systèmes

Plusieurs taux d'enlèvement des hydrocarbures du gasoil sont mentionnés dans la littérature (58) pour cela nous avons jugé nécessaires d'estimer le taux d'enlèvement du gasoil pour chaque système. Il est déterminé à partir de l'équation suivante :

$$\text{Dégradation du gasoil (\%)} = ([\text{TPH}]_0 - [\text{TPH}]) / [\text{TPH}]_0$$

Avec : $[\text{TPH}]_0$: concentration initiale en gasoil
 $[\text{TPH}]$: concentration en gasoil à l'instant t

La figure IV.2 représente les rendements d'enlèvement du gasoil au cours du temps pour les différents systèmes.

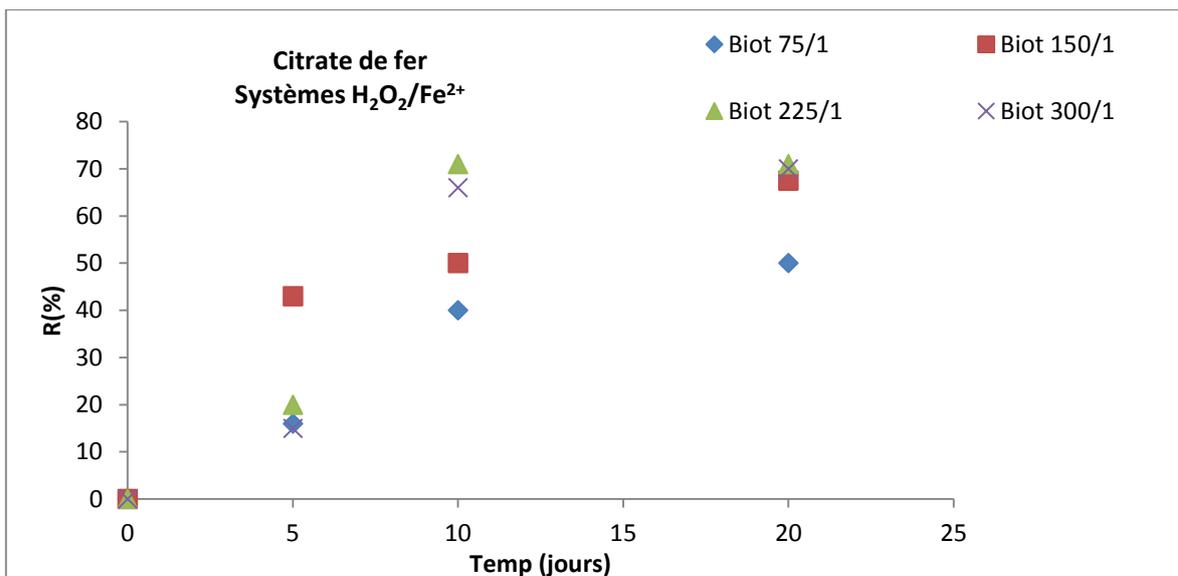


Figure IV.2 : Rendement d'élimination du gasoil au cours du temps en présence de citrate de fer

Le taux de dégradation augmente pour l'ensemble des essais les 10 premiers jours pour se stabiliser ensuite dans le cas des rapports H₂O₂/Fe²⁺ de 225/1 et 300/1 et se poursuit graduellement pour les autres rapports H₂O₂/Fe²⁺.

Les taux maximums de dégradation sont enregistrés pour les rapports H₂O₂/Fe²⁺ de 150/1 et 225/1 et égalent 65% et 70% respectivement.

II.4.1.2 Carbone organique

Le dosage du carbone organique CO pour les mêmes essais cité précédemment est illustré dans la figure IV.3.

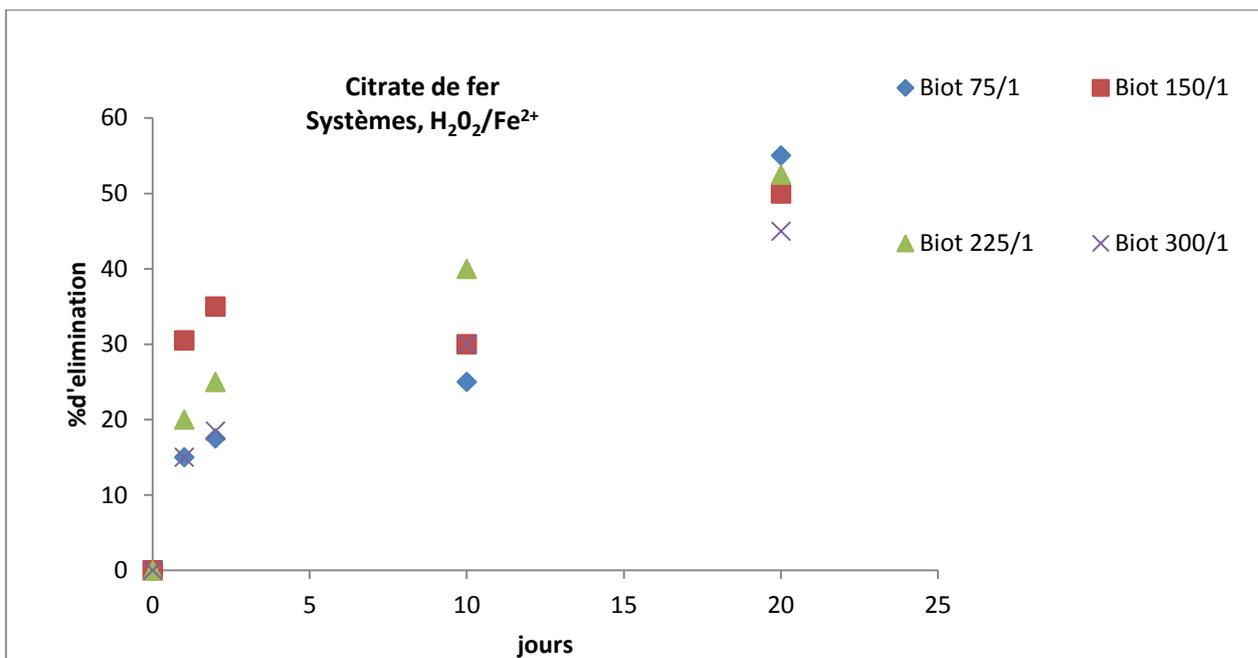


Figure IV.3. : Rendement d'élimination du gasoil au cours du temps à partir du suivi du carbone organique

Les résultats de mesure du CO corroborent les résultats de mesure du gasoil résiduels par gravimétrie. La figure IV.3 met en évidence une allure exponentielle les premières 48 heures probablement due à la réaction Fenton. Après 5 jours de traitement, l'élimination du gasoil pour tous les rapports diminue et les taux de dégradation tendent à se stabiliser, mettant en évidence une diminution de la cinétique de dégradation du gasoil et probablement une activité bactérienne.

Les taux d'éliminations maximums sont observés pour les rapports molaires H₂O₂/Fe²⁺ de 75/1 et 150/1 qui sont de 55% et 50% respectivement.

Les résultats de mesure du carbone organique résiduel (CO) et des hydrocarbures résiduels du gasoil (TPH) montrent que le CO sous-estime la quantité de gasoil dans le sol. En effet les résultats de CO sont largement inférieurs à ceux des TPH. Ceci pourrait être expliqué par le fait que cette méthode ne dose que les hydrocarbures sensibles à l'oxydation par bichromate de potassium en milieu sulfurique, contrairement à l'extraction qui met en jeu la totalité des hydrocarbures présents dans le sol.

II.4.2 Évolution de la microflore bactérienne

Le sol étant initialement dépourvu de microorganismes, son amendement en minéraux n'a pas eu une grande influence sur le développement microbien. En effet, après 15 jours d'incubation la biomasse du sol était à peine de $3 \cdot 10^3$ UFC/g de sol sec, une valeur, qui d'après la littérature permet une activité microbienne (59).

Nous avons aussi suivi l'évolution de la biomasse par la méthode du dénombrement et de l'ensemencement, dans le but d'évaluer l'activité microbienne. Les résultats

expérimentaux sont illustrés dans la figure IV.4. ci-dessous

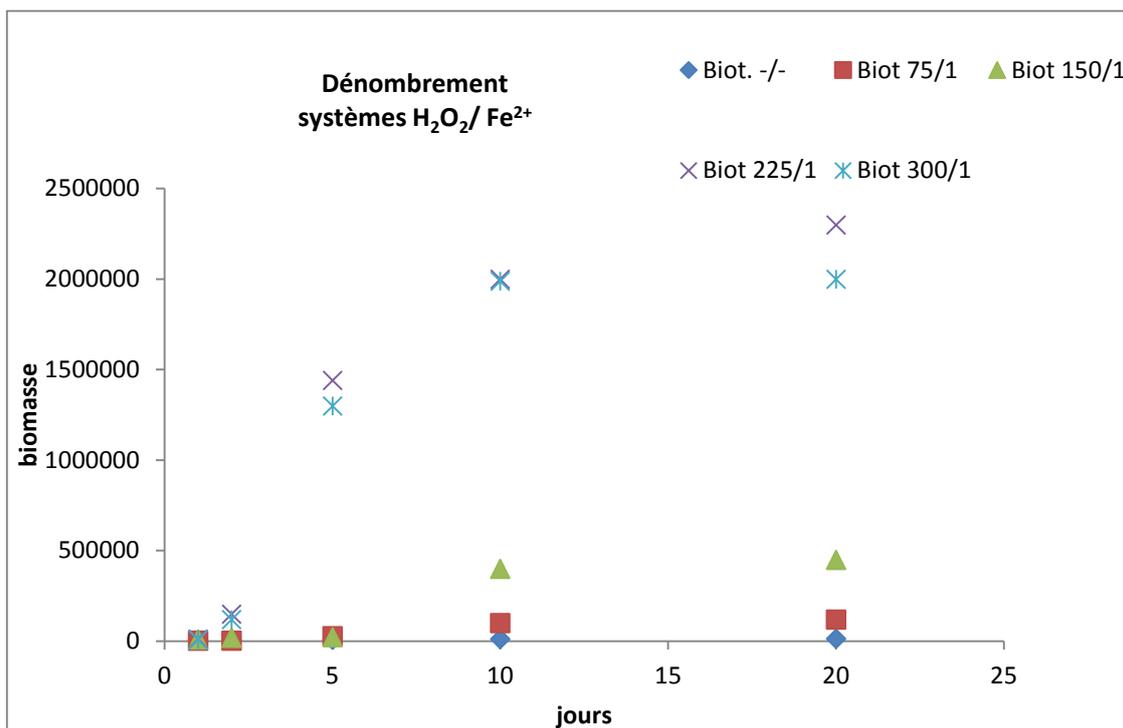


Figure. IV.4 : Évolution de la microflore bactérienne

Il ressort des résultats de mesure de la biomasse qu'après 5 jours de traitement que le nombre de microorganismes pour certains systèmes ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 75/1 et 150/1) reste inférieurs à $5 \cdot 10^5$ UFC.

Tandis qu'un développement microbien significatif est observé pour les rapports de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 225/1 et 300/1).

Le développement microbien reste relativement faible même dans les cas les plus favorables et pourrait suggérer que la concentration élevée en gazoil constitue une source de toxicité pour les microorganismes.

D'autre part, la texture limono-sableuse ($< 800 \mu\text{m}$) serait à l'origine de faibles échanges entre la phase abiotique (constituants du gazoil et métabolites, nutriments) et les microorganismes et diminue la biodisponibilité de ces éléments.

En revanche, lorsque le peroxyde est en excès dans certains systèmes, la réaction d'oxydation Fenton ($\text{OH}\cdot$) se poursuit par simple oxydation des sources de carbone et contribue à la diminution de la toxicité des polluants vis-à-vis des microorganismes, et donc un accroissement microbien meilleur conduit à une meilleure consommation de la source de fer impliquant la dépollution de la contamination. C'est le cas des rapports molaires $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 225/1 et 300/1 où la biomasse atteint un maximum de $2,3 \cdot 10^6$ et $2 \cdot 10^6$ UFC/g de sol sec respectivement après 18 jours de traitement.

Nous constatons en outre, que le réactif Fenton n'inhibe pas le développement bactérien. En effet, l'addition de réactif Fenton s'est accompagnée d'une dégradation des

hydrocarbures du gasoil (figure IV.3) et d'un accroissement microbien pouvant atteindre les 1480% les premières 48 heures de traitement.

La phase d'oxydation Fenton offre aux microorganismes une période d'adaptation, se poursuit durant, tout le traitement notamment pour les rapports H_2O_2/Fe^{2+} élevés.

L'oxydation Fenton décompose les hydrocarbures lourds et toxiques pour les microorganismes en molécules de courtes chaînes carbonées, et présentant un taux de toxicité moindre. Ces produits dérivés de l'oxydation sont mieux assimilés par les microorganismes, comme l'ont constaté Lu *et al* (2010) qui mettent en évidence après 10 semaines de traitement, une diminution du taux de toxicité et une augmentation du taux d'enlèvement des TPH.

Dans notre cas, le rapport optimum de H_2O_2/Fe^{2+} , correspond à 225/1 en référence à l'évolution bactérienne et le taux d'enlèvement des hydrocarbures du gasoil.

II.5 Traitement avec acide citrique

Dans ce cas, l'acide citrique joue le rôle de chélate alors que le sulfate de fer joue le rôle de catalyseur et de source de fer pour le réactif Fenton.

Nous avons suivi l'évolution de la concentration résiduaire de gasoil par la méthode gravimétrique et le carbone organique. Les résultats expérimentaux sont représentés dans la figure IV.5.

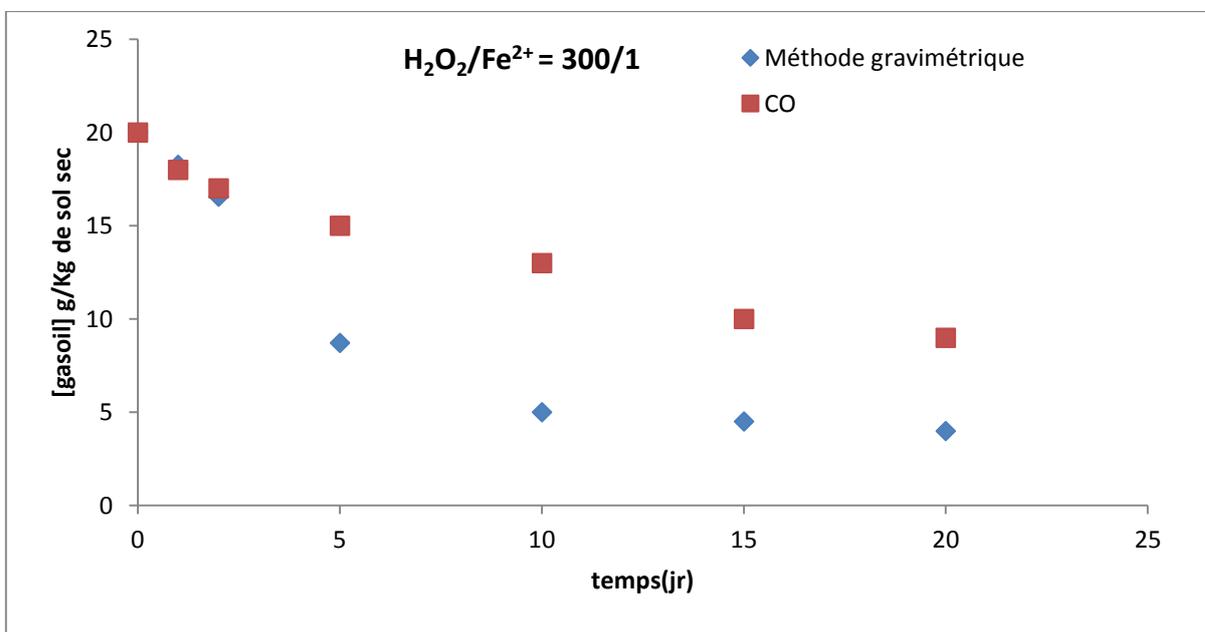


Figure IV.5. : Évolutions de la teneur du gasoil (évaluée par la méthode gravimétrique) et du carbone organique en fonction de la durée du traitement

Il ressort de la figure IV.5 une dégradation des hydrocarbures du gasoil dans le sol; la méthode du carbone organique donne au bout de 20 jours, une concentration finale égale à 9g/kg de sol sec c'est-à-dire un taux d'enlèvement de 55%, tandis qu'avec la méthode

gravimétrique nous enregistrons une concentration résiduelle de gasoil de 4g/kg de sol sec ce qui équivaut à un taux d'enlèvement de 70%.

De la même façon que pour le citrate de fer, nous remarquons que la méthode de dosage des hydrocarbures du gasoil par CO sous-estime les teneurs résiduelles mesurées comparé à celle par gravimétrie, probablement du fait de la présence de métabolites.

Par ailleurs, pour un même rapport H_2O_2/Fe^{2+} de 300/1 les résultats de mesures des teneurs en gasoil tant par gravimétrie que par CO mettent en évidence des résultats similaires.

II.6 Dégradation biologique ou bio stimulation

La figure IV.6 représente l'évolution du taux de dégradation système abiotique

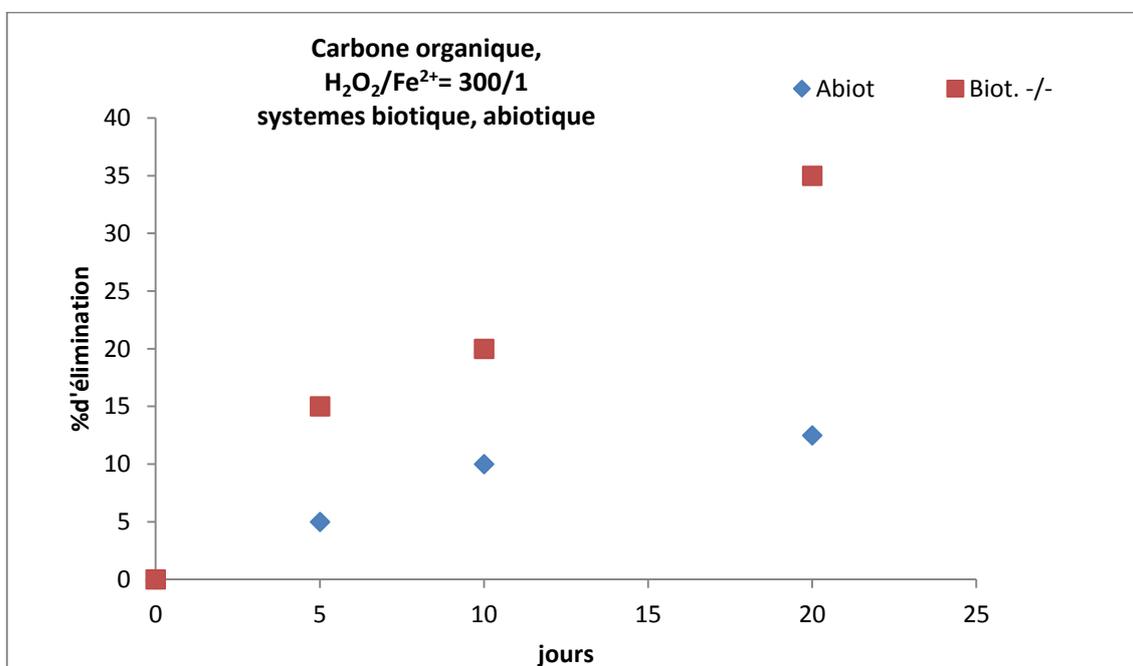


Figure IV.6.. Rendement d'élimination des systemes biotique et abiotique

L'échantillon biotique met en évidence la contribution de l'activité bactérienne durant le traitement. Nous pouvons donc calculer le taux de biodégradation du gasoil présent dans le sol à raison de 20g/Kg de sol sec. Il est défini par :

$$\text{Rendement de biodégradation} = \frac{[\text{TPH}]_{\text{abiot}} - [\text{TPH}]_{\text{biot}}}{[\text{TPH}]_{\text{initiale}}} * 100$$

Le taux de biodégradation du gasoil dans le cas d'un sol limono-sableux (<800 μ m) n'excède pas 22,5% après 20 jours de traitement.

Les pertes abiotiques inférieures à 13% dans le cas des microcosmes étudiés sont dues aux phénomènes d'évaporation. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux de Hinga.(60)

II.7 Optimisation du rapport $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ pour le traitement avec citrate de fer

Le rapport $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ est connu comme étant un facteur important dans l'efficacité du procédé Fenton, la figure IV.2 représente le rendement d'élimination des hydrocarbures en fonction du rapport molaire $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ dans les différents systèmes étudiés.

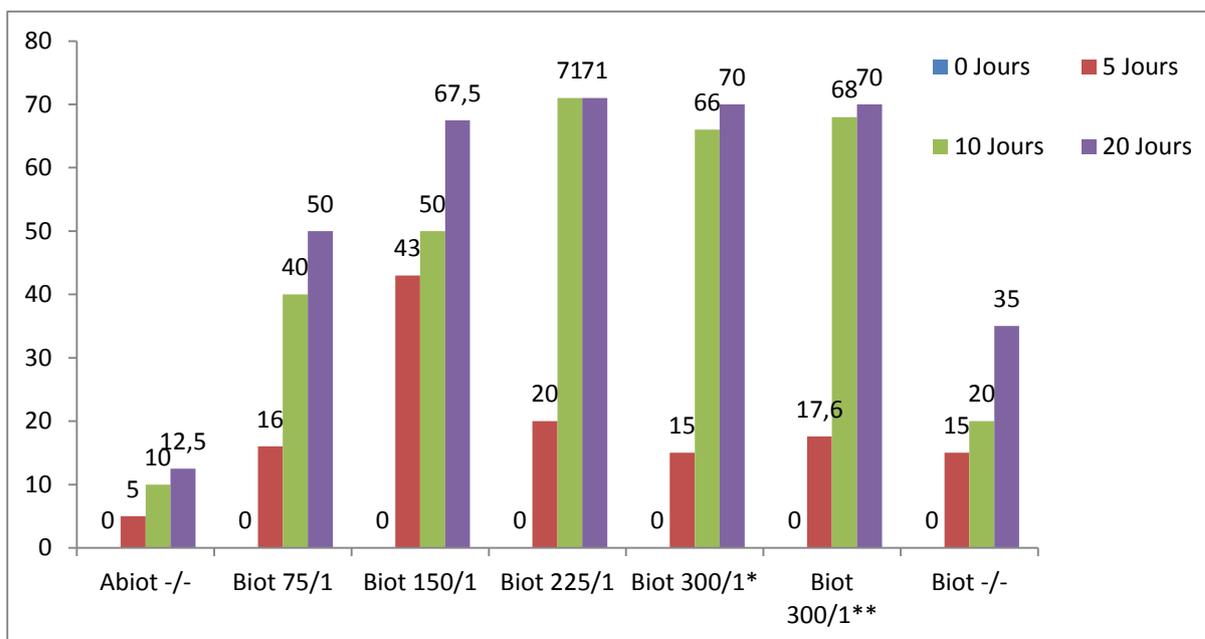


Figure IV.7 Rendement d'élimination du gasoil dans les différents systèmes

* : Système Biotique du traitement avec citrate de fer

** : Système Biotique du traitement avec acide citrique

Les taux d'élimination par oxydation biologique et/ou chimique varient entre 35% et 71% pour les différents systèmes biotiques étudiés. L'enlèvement du gasoil est maximal pour les rapports $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 225/1 et 300/1 et est pratiquement du même ordre de grandeur les 5 premiers jours pour l'ensemble des systèmes à l'exception du système Biot 150/1.

En effet, si le résultat de 43% est confirmé cela ne peut être attribué qu'à l'oxydation Fenton modifiée en présence de citrate de fer.

Le taux d'enlèvement minimal est observé pour le rapport molaire $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 75/1 où la concentration en fer est la plus élevée. Il faut toutefois noter que les doses de fer ajoutées ne tiennent pas compte de la teneur intrinsèque du sol en fer. Aussi, un excès en fer peut inhiber le processus Fenton. Un phénomène de consommation improductive de radicaux OH peut également être envisagé dans ce cas de figure.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est d'étudier la faisabilité, et l'influence du couplage de l'oxydation avancée et biologique, comparé aux deux oxydations seules, sur l'efficacité du traitement d'un sol pollué par le gasoil, ainsi que biodégradabilité de ce dernier.

Pour ce faire, nous avons réalisés deux traitements différents (avec citrate de fer et mélange sulfate de fer-acide citrique) sur des microcosmes gaz-solide. Le sol a été pollué par un gasoil à raison de 20g/kg de sol c'est-à-dire 2%, et amendé en azote et phosphore selon un rapport molaire C/N/P égale à 100/10/1, et humidifié à 10%. Différents rapports molaires H_2O_2/Fe^{2+} (75/1, 150/1, 225/1, 300/1) du traitement A (avec citrate de fer) ont été utilisés. Un seul rapport H_2O_2/Fe^{2+} est préconisé pour le traitement B (avec sulfate de fer et acide citrique) égale à 335/1.

Les deux parties des couplages préconisent des pH différents, c'est pourquoi nous avons optés pour une oxydation Fenton modifiée. Pour vérifier l'effet du réactif Fenton sur les variations du pH, des traitements préalables ont été mis en place, pour les deux types de traitements.

Le traitement en microcosmes met en évidence une activité biologique dans les différents systèmes. Le dénombrement de la biomasse pour les différents systèmes, montre des activités biologiques importantes pour les rapports ou la quantité de fer est moindre

Le suivi de l'efficacité du traitement chimique est réalisé à partir de la mesure de TPH par gravimétrie et carbone organique. Après 20 jours de traitement, il ressort que le taux d'enlèvement le plus faible du gasoil (50%) est enregistré pour le rapport H_2O_2/Fe^{2+} 75/1. En revanche, les meilleurs rendements d'enlèvement du gasoil de 70% et 71% sont obtenus pour les rapports molaires H_2O_2/Fe^{2+} de 225/1 et 300/1 respectivement.

L'échantillon abiotique met en évidence la biodégradabilité du gasoil (22,5%) qui est accélérée dans le cas du couplage de l'oxydation chimique à celle biologique

L'addition de fer en solution en présence de peroxyde d'hydrogène est nécessaire pour améliorer l'enlèvement des hydrocarbures du gasoil mais au-delà d'une concentration critique, l'excès de fer inhibe probablement le rendement de l'oxydation chimique et donc le taux d'élimination des hydrocarbures totaux du gasoil.

Les résultats du dosage du carbone organique corroborent ceux obtenus par gravimétrie et les résultats de la mesure de la biomasse à partir du dénombrement mettent en évidence l'augmentation du nombre de cellules au cours du traitement qui augmente avec la diminution de la concentration en fer. Il est évident que la nature du sol et son potentiel initial en microorganismes affecte la croissance microbienne.

Cette étude met en évidence la faisabilité de l'oxydation chimique et biologique simultanément. Toutefois, il reste encore à déterminer les conditions optimales pour les différents rapports H_2O_2/Fe^{2+} en variant les concentrations en fer et la dose de peroxyde d'un côté et la dose de chélate de l'autre, en considérant des systèmes biotiques, abiotiques et d'atténuation naturelle.

En fin, l'oxydation par un procédé d'oxydation avancée –Fenton– diminue la toxicité du sol et ainsi la récalcitrance des contaminants, qui sera par la suite, accessible et plus facilement assimilable par les microorganismes. Ce couplage accélère les temps de

Conclusion générale

traitement des sols contaminé par des polluants organiques récalcitrants et augmente leur degré de dégradabilité.

RÉFÉRENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

1. J.-M. Gobat, M. Aragno, W. Matthey, *Le sol vivant: bases de pédologie, biologie des sols*. (PPUR Presses polytechniques, 2010), vol. 14.
2. F. M. Ghazali, R. N. Z. A. Rahman, A. B. Salleh, M. Basri, Biodegradation of hydrocarbons in soil by microbial consortium. *International Biodeterioration & Biodegradation* **54**, 61 (7//, 2004).
3. H. Chamayou, J.-P. Legros, *Les Bases physiques, chimiques et minéralogiques de la science du sol*. (Presses universitaires de France, 1989).
4. M. E. Essington, *Soil and water chemistry: An integrative approach*. (CRC press, 2003).
5. P. Duchaufour, Réflexions sur les classifications des sols. *Etude et gestion des sols* **5**, 201 (1998).
6. B. Lemièrre, J. Seguin, C. Le Guern, D. Guyonnet, P. Baranger, Guide sur le comportement des polluants dans les sols et les nappes. *Orléans: Editions du BRGM*, (2001).
7. M.-C. Girard, C. Walter, J.-C. Rémy, J. Berthelin, J.-L. Morel, *Sols et environnement*. (Dunod, 2011).
8. O. Boudouch, Etude de la dépollution des sols par extraction sous pression réduite. application au traitement des COV. (2009).
9. F. Solano-Serena, R. Marchal, J. Vandecasteele, Biodégradabilité de l'essence dans l'environnement: de l'évaluation globale au cas des hydrocarbures récalcitrants. *Oil & Gas Science and Technology* **56**, 479 (2001).
10. J.-P. Wauquier, *Le raffinage du pétrole: Pétrole brut, produits pétroliers, schémas de fabrication*. (Editions OPHRYS, 1994), vol. 1.
11. J. Costes, V. Druelle, Les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'environnement: la réhabilitation des anciens sites industriels. *Oil & Gas Science and Technology* **52**, 425 (1997).
12. R. Marchal, S. Penet, F. Solano-Serena, J. Vandecasteele, Gasoline and diesel oil biodegradation. *Oil & gas science and technology* **58**, 441 (2003).
13. S. Mukherji, S. Jagadevan, G. Mohapatra, A. Vijay, Biodegradation of diesel oil by an Arabian Sea sediment culture isolated from the vicinity of an oil field. *Bioresource Technology* **95**, 281 (12//, 2004).
14. M. E. Zappi, B. A. Rogers, C. L. Teeter, D. Gunnison, R. Bajpai, Bioslurry treatment of a soil contaminated with low concentrations of total petroleum hydrocarbons. *Journal of Hazardous Materials* **46**, 1 (3//, 1996).
15. C. Valderrama *et al.*, Oxidation by Fenton's reagent combined with biological treatment applied to a creosote-contaminated soil. *Journal of hazardous materials* **166**, 594 (2009).
16. J. W. Davis, S. Madsen, Factors affecting the biodegradation of toluene in soil. *Chemosphere* **33**, 107 (7//, 1996).
17. Y. Gabet *et al.*, Osteogenic growth peptide modulates fracture callus structural and mechanical properties. *Bone* **35**, 65 (7//, 2004).
18. A. Gibb, A. Chu, R. C. K. Wong, R. H. Goodman, Bioremediation kinetics of crude oil at 5 C. *Journal of Environmental Engineering* **127**, 818 (2001).
19. F. Coulon, D. Delille, Effects of biostimulation on growth of indigenous bacteria in sub-Antarctic soil contaminated with oil hydrocarbons. *Oil & Gas Science and Technology- Revue D Ifp Energies Nouvelles* **58**, 469 (Jul-Aug, 2003).
20. D. Delille, E. Pelletier, F. Coulon, The influence of temperature on bacterial assemblages during bioremediation of a diesel fuel contaminated subAntarctic soil. *Cold Regions Science and Technology* **48**, 74 (May, 2007).
21. J. Arrar, N. Chekir, F. Bentahar, Treatment of diesel fuel contaminated soil in jet-fluidized bed. *Biochemical Engineering Journal* **37**, 131 (11/15/, 2007).
22. J. Sabaté, M. Viñas, A. M. Solanas, Laboratory-scale bioremediation experiments on hydrocarbon-contaminated soils. *International Biodeterioration & Biodegradation* **54**, 19 (7//, 2004).
23. S. D. Siciliano, J. J. Germida, K. Banks, C. W. Greer, Changes in microbial community composition and function during a polyaromatic hydrocarbon phytoremediation field trial. *Applied and environmental microbiology* **69**, 483 (2003).

Références bibliographiques

24. J. B. Van Beilen, Z. Li, W. A. Duetz, T. H. Smits, B. Witholt, Diversity of alkane hydroxylase systems in the environment. *Oil & gas science and technology* **58**, 427 (2003).
25. S. Gan, E. Lau, H. Ng, Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Journal of Hazardous Materials* **172**, 532 (2009).
26. P. Lecomte, *Les sites pollués: traitement des sols et des eaux souterraines*. (Lavoisier TEC & DOC Paris, France, 1995).
27. G. F. Bennett, Hazardous waste site soil remediation: Theory and application of innovative technologies: Edited by David J. Wilson and Anne N. Clarke, Marcel Dekker, Inc., Monticello, NY, 1994, 567 pages, price US\$ 165.00, ISBN 0-824709107-X. *Journal of Hazardous Materials* **42**, 108 (6//, 1995).
28. M. Romantschuk *et al.*, Means to improve the effect of in situ bioremediation of contaminated soil: an overview of novel approaches. *Environmental Pollution* **107**, 179 (2//, 2000).
29. N. Kulik, A. Goi, M. Trapido, T. Tuhkanen, Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by combined chemical pre-oxidation and bioremediation in creosote contaminated soil. *Journal of Environmental Management* **78**, 382 (3//, 2006).
30. S. Jonsson *et al.*, Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in contaminated soils by Fenton's reagent: A multivariate evaluation of the importance of soil characteristics and PAH properties. *Journal of Hazardous Materials* **149**, 86 (10/1/, 2007).
31. K. Nam, W. Rodriguez, J. J. Kukor, Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by biodegradation combined with a modified Fenton reaction. *Chemosphere* **45**, 11 (10//, 2001).
32. B.-D. Lee, M. Iso, M. Hosomi, Prediction of Fenton oxidation positions in polycyclic aromatic hydrocarbons by Frontier electron density. *Chemosphere* **42**, 431 (2001).
33. M. Soltani, Chimie ParisTech (2004).
34. C. N. Mulligan, R. N. Yong, Natural attenuation of contaminated soils. *Environment International* **30**, 587 (2004).
35. A. Heitzer, G. S. Saylor, Monitoring the efficacy of bioremediation. *Trends in biotechnology* **11**, 334 (1993).
36. F. I. Khan, T. Husain, R. Hejazi, An overview and analysis of site remediation technologies. *Journal of Environmental Management* **71**, 95 (6//, 2004).
37. W. H. Glaze, J.-W. Kang, D. H. Chapin, The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. (1987).
38. E. Neyens, J. Baeyens, A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials* **98**, 33 (3/17/, 2003).
39. P. Baldrian *et al.*, Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by hydrogen peroxide catalyzed by heterogeneous polymeric metal chelates. *Applied Catalysis B: Environmental* **59**, 267 (2005).
40. J. De Laat, G. Truong Le, B. Legube, A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂. *Chemosphere* **55**, 715 (5//, 2004).
41. C. A. Murray, S. A. Parsons, Removal of NOM from drinking water: Fenton's and photo-Fenton's processes. *Chemosphere* **54**, 1017 (2//, 2004).
42. N. Daneshvar, A. R. Khataee, A. R. Amani Ghadim, M. H. Rasoulifard, Decolorization of C.I. Acid Yellow 23 solution by electrocoagulation process: Investigation of operational parameters and evaluation of specific electrical energy consumption (SEEC). *Journal of Hazardous Materials* **148**, 566 (9/30/, 2007).
43. A. Kesraoui-Abdessalem, Université Paris-Est (2008).
44. H. Gallard, J. De Laat, B. Legube, Spectrophotometric study of the formation of iron(III)-hydroperoxy complexes in homogeneous aqueous solutions. *Water Research* **33**, 2929 (9//, 1999).
45. S. Chergui, Université Paris-Est (2010).
46. M. Gerber *et al.*, Actualités en cancérologie: fruits, légumes et cancers. Une synthèse du réseau Nacre. *Bulletin du cancer* **89**, 293 (2002).

Références bibliographiques

47. C. Sirguey, P. Tereza de Souza e Silva, C. Schwartz, M.-O. Simonnot, Impact of chemical oxidation on soil quality. *Chemosphere* **72**, 282 (5//, 2008).
48. J. Sahl, J. Munakata-Marr, The effects of in situ chemical oxidation on microbiological processes: A review. *Remediation Journal* **16**, 57 (2006).
49. M. Derudi, G. Venturini, G. Lombardi, G. Nano, R. Rota, Biodegradation combined with ozone for the remediation of contaminated soils. *European Journal of Soil Biology* **43**, 297 (11//, 2007).
50. J. Gryzenia, D. Cassidy, D. Hampton, Production and accumulation of surfactants during the chemical oxidation of PAH in soil. *Chemosphere* **77**, 540 (10//, 2009).
51. J. T. Schmidt, M. Ahmad, A. L. Teel, R. J. Watts, Hydrogen peroxide stabilization in one-dimensional flow columns. *Journal of Contaminant Hydrology* **126**, 1 (9/25/, 2011).
52. M. Haddou, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier (2010).
53. M. Robert, J. Varet, *Le Sol: interface dans l'environnement: ressource pour le développement*. (Masson Paris, 1996).
54. G. Nano, A. Borroni, R. Rota, Combined slurry and solid-phase bioremediation of diesel contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials* **100**, 79 (6/27/, 2003).
55. D. BALLERINI, Traitements biologiques des sols. *Techniques de l'ingénieur. Bioprocédés*, (1999).
56. M. Lu *et al.*, Remediation of petroleum-contaminated soil after composting by sequential treatment with Fenton-like oxidation and biodegradation. *Bioresource Technology* **101**, 2106 (4//, 2010).
57. J. Xu, L. Xin, T. Huang, K. Chang, Enhanced bioremediation of oil contaminated soil by graded modified Fenton oxidation. *Journal of Environmental Sciences* **23**, 1873 (11//, 2011).
58. B. Chaplin, G. Delin, R. Baker, M. Lahvis, Long-term evolution of biodegradation and volatilization rates in a crude oil-contaminated aquifer. (2002).
59. B.-D. Lee, M. Hosomi, A hybrid Fenton oxidation–microbial treatment for soil highly contaminated with benz(a)anthracene. *Chemosphere* **43**, 1127 (6//, 2001).
60. K. Hinga, Degradation rates of low molecular weight PAH correlate with sediment TOC in marine subtidal sediments. *Marine pollution bulletin* **46**, 466 (2003).

ANNEXES

Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique permet de distribuer des constituants minéraux du sol en classes de grosseur. Elle se fait au moyen d'une tamiseuse, constituée de plusieurs tamis de diamètres différents disposés dans le sens décroissant de haut en bas. Le tamisage à 02mm distingue la fraction grossière ou encore squelette du sol (les blocs, pierres, cailloux et graviers) de la terre fine (sables, limons et argiles).

La terre fine passe ensuite par deux techniques successives, le tamisage jusqu'à la limite de 80µm séparant ainsi le sable grossier, moyen et fin, de la partie la plus fine du sol. Le tamisage ainsi obtenu est sédimenté afin de séparer les argiles (argiles granulométriques), des limons, selon la loi de Stokes.

A la fin de chaque étape, toutes les fractions sont exprimées en pourcentage de la masse initiale de l'échantillon.

L'analyse granulométrique ainsi effectuée, permet de tracer *le diagramme granulométrique cumulatif*. Ce diagramme, permet de déterminer le D_{60} et de calculer le coefficient d'uniformité U

Résultats expérimentaux :

La figure suivante représente la distribution granulométrique cumulée des particules du sol

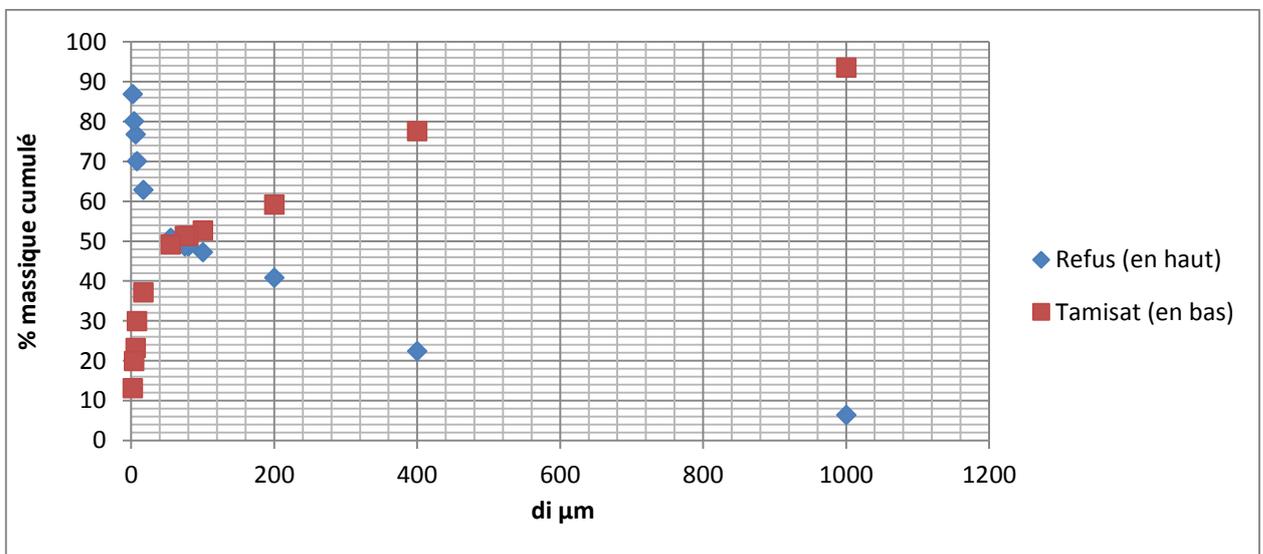


Figure 1 : Distribution granulométrique cumulée des particules du sol

Dans notre cas, et d'après la courbe de la distribution granulométrique des particules du solide, on trouve un coefficient d'uniformité $C_u = D_{60}/D_{10} = 200/50 = 4 > 2$, c'est donc un sol de granulométrie étalée

Le graphique suivant représente la distribution granulométrique par tamisage et sédimentométrie

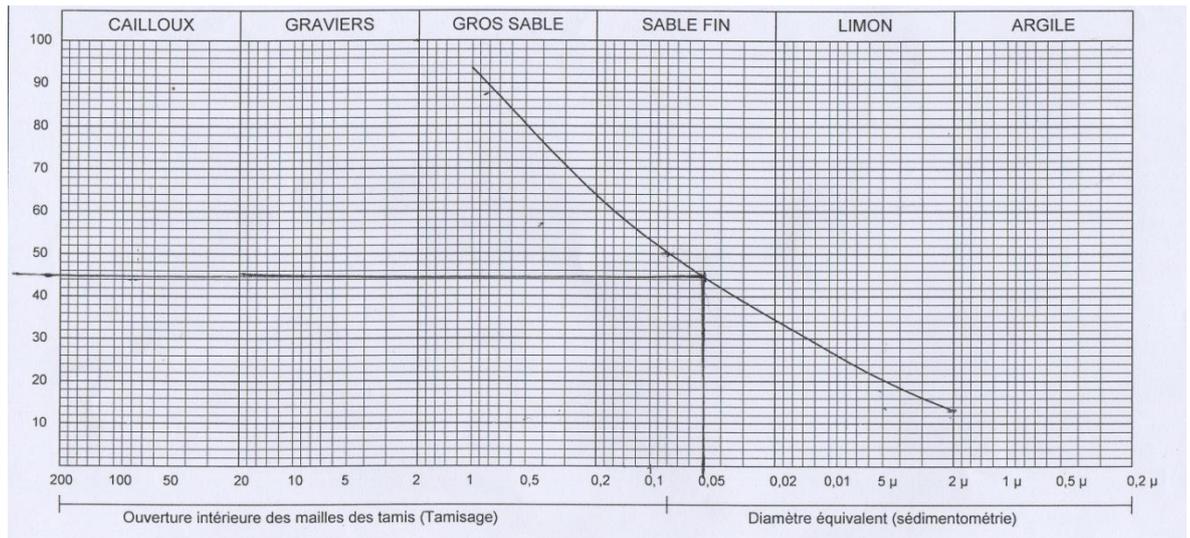


Figure 2 : Distribution granulométrique des particules du sol

La figure précédente représente la distribution granulométrique des particules du sol, on en déduit que le sol est de type 'limono-sableux' avec 32% de limons

Détermination de la 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 de section "S" et de hauteur "L", qui est en contact d'une part d'un tube gradué de 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 t1 et t2, soient h1 et h2, on aura la perméabilité, qui est égale à :

$$\beta = \frac{s \times L}{S \times L} \ln\left(\frac{h_1}{h_2}\right)$$

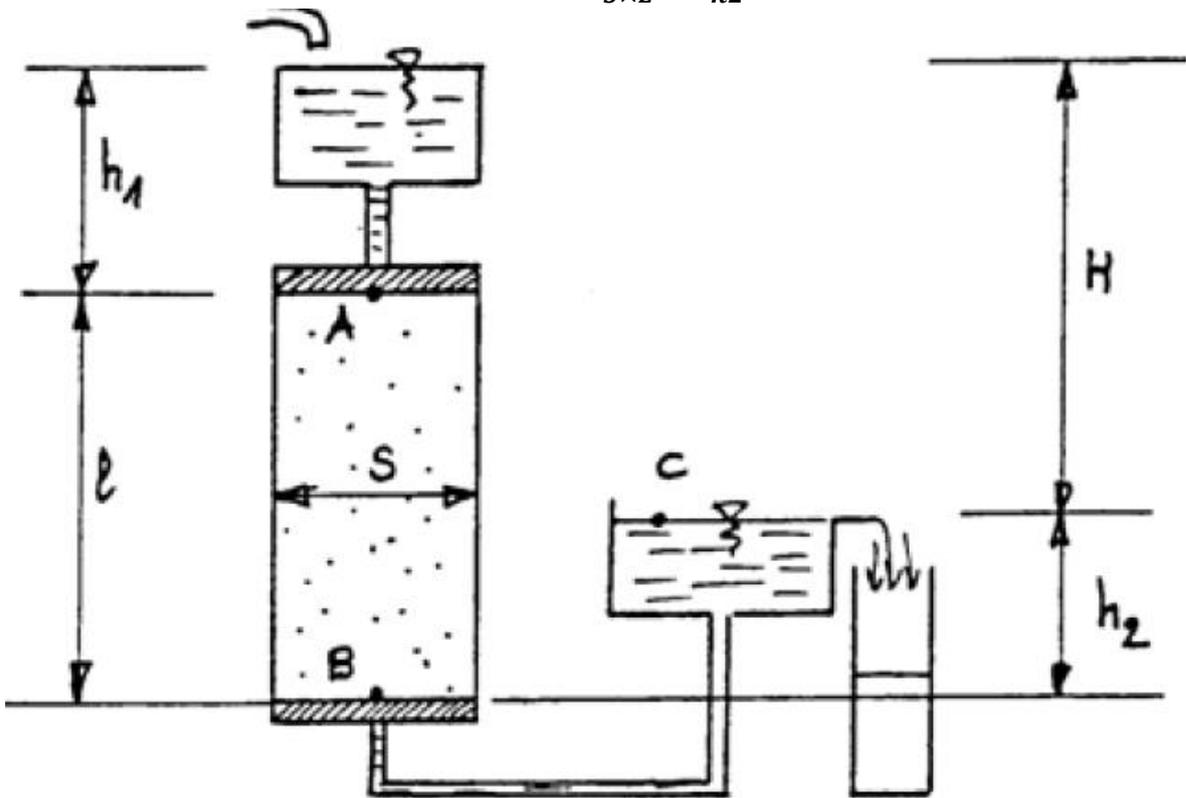


Figure 2: Schéma de principe d'un perméamètre à charge constante

Densité et masse volumique

La détermination de la densité, la masse volumique et la porosité du sol étudié, s'effectue suivant le même protocole dit la méthode de l'éprouvette graduée :

Cette méthode, consiste à introduire une masse de solide dans une éprouvette et remplir les pores du solide avec de l'eau. L'éprouvette est pesée à chaque étape et le volume d'eau ajouté est lu sur les graduations de l'éprouvette, selon le schéma suivant :

On note :

- | | |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> • Les masses <p>M_S : la masse du sol
 M_P : la masse des pores
 M_E : la masse d'eau en excès
 M_T : la masse totale</p> | <ul style="list-style-type: none"> • Les volumes <p>V_S : le volume du solide
 V_P : le volume des pores
 V_E : le volume d'eau en excès
 V_T : le volume total</p> |
|---|--|

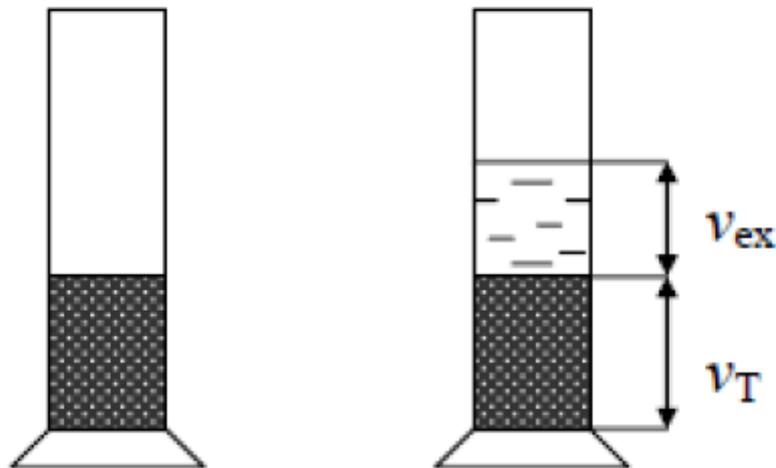


Figure 3 : Détermination de la masse volumique et la densité

On a :

$$M_T = M_S + M_P + M_E$$

et $V_T = V_S + V_P$

La masse volumique est défini par $\rho_s = M_S / V_S$

La porosité est défini par $\xi = V_P / V_T$

Extraction et dosage des nutriments :

1. Extraction des nutriments du sol

Avant tout dosage, les nutriments sont extraits du sol en mélangeant 10g de sol avec 100mL d'eau distillée. Le mélange est agité pendant 01 heure et laisser décanter. Le dosage est effectué sur le surnageant.

2. Dosage des nutriments

2.1. Dosage des nitrites :

Les produits utilisés sont :

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

Préparation du réactif de diazotation

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

Préparation de la courbe d'étalonnage

1. Préparer une solution de 100mg/L de NO_2^- et la diluer au 1/100 ;
2. Réaliser des dilutions de manière à obtenir des solutions de concentrations 10, 30, 50, 70, 90 et 100 μ g de NO_2^- ;
3. Prélever à l'aide d'une pipette 20mL d'échantillon et l'introduire dans un tube à essai ;
4. 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 $\lambda=537nm$;

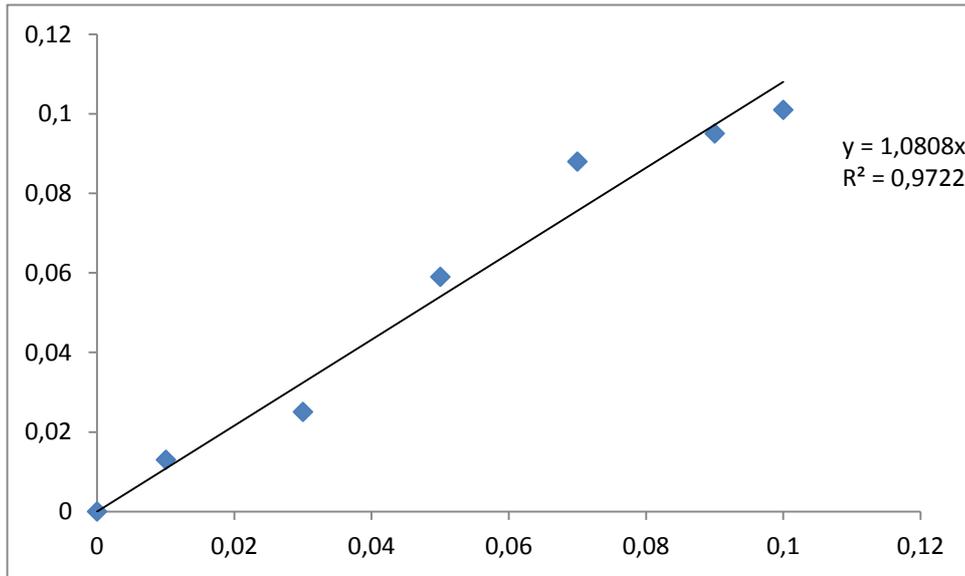


Figure 4 : Courbe d'étalonnage des nitrites

2.2. Dosage des nitrates

Les produits utilisés sont :

1. Acide sulfurique concentré H_2SO_4 ($d=1,84$) ;
2. Phénol C_6H_6O ;
3. Ammoniaque NH_3 ;
4. Nitrate de potassium KNO_3 .

Préparation du **réactif sulfophénique**

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

Préparation de la **courbe d'étalonnage**

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

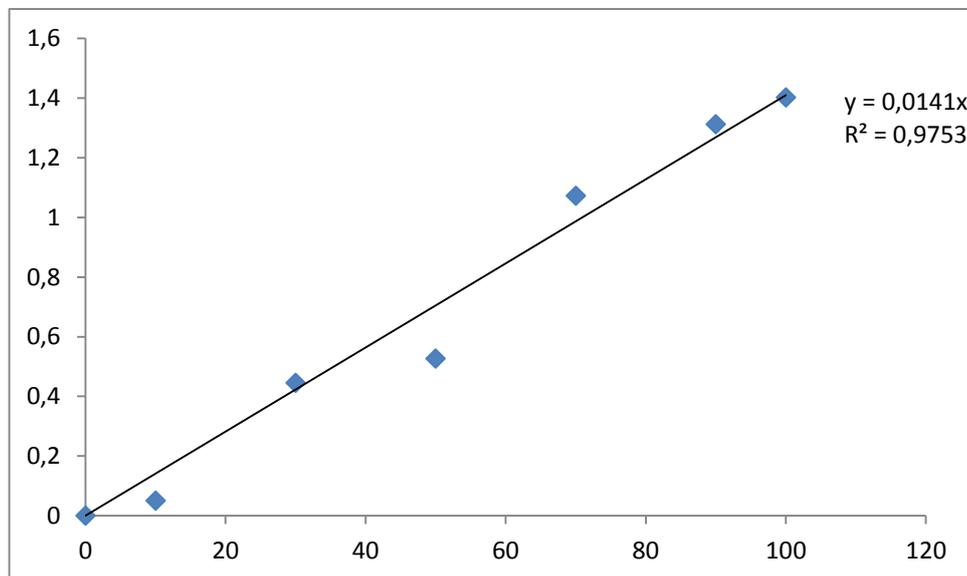


Figure 5 : Courbe d'étalonnage des nitrates

2.3. Dosage de l'azote ammoniacal

Les produits **utilisés** sont

1. Iodure de potassium KI ;
2. Dichlorure de mercure HgCl_2 ;
3. Hydroxyde de sodium NaOH ;
4. Tartrate double de potassium et de sodium ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa}, 4\text{H}_2\text{O}$) ;
5. Chlorure d'ammonium NH_4Cl .

Préparation du **réactif de Nessler**

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

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

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

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

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

La Courbe d'étalonnage

1. 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 ;
2. Compléter à 50mL avec de l'eau distillée et ajouter 2mL de la solution de tartrate puis mélanger.
3. Ajouter 2mL du réactif de Nessler puis mélanger à nouveau ;
4. Attendre 10 minutes et effectuer les mesures au spectrophotomètre à la longueur d'onde $\lambda = 420\text{nm}$;

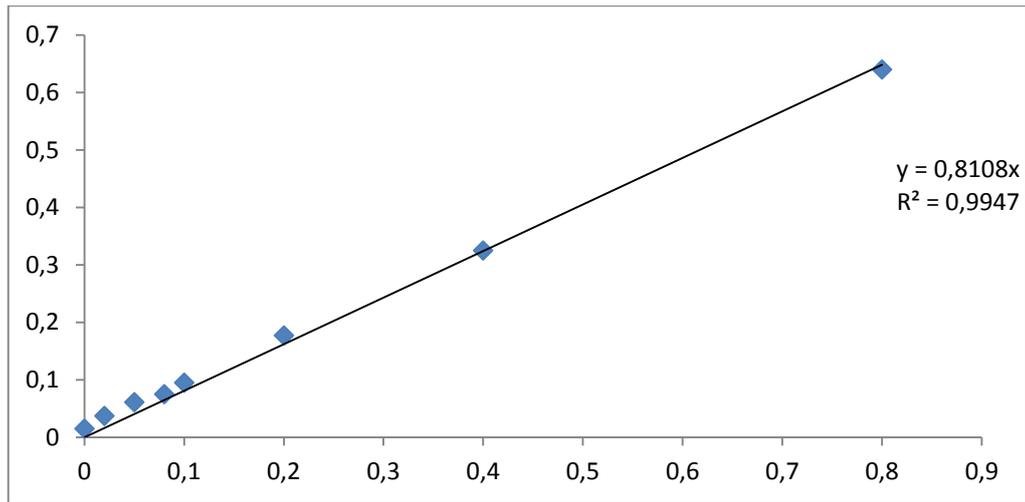


Figure 6 : courbe d'étalonnage de l'azote ammoniacal

2.4. Dosage du phosphore

Les produits utilisés sont

1. Acide ascorbique $C_6H_8O_6$;
2. Acide sulfurique H_2SO_4 (9M) ;
3. Tartrate d'antimoine et de potassium ;
4. Paramolybdate d'ammonium ;
5. Dihydrogènephosphate de potassium KH_2PO_4 .

Préparation de la solution **molybdate acide**

1. Dissoudre 13g de tartrate d'antimoine et de potassium dans 100mL d'eau distillée ;
2. Diluer 230mL de H_2SO_4 (9M) dans 70ml d'eau distillée, puis l'ajouter à la solution précédente ;
3. 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**

1. Dissoudre 0,2197g de KH_2PO_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) ;
2. Préparer une solution fille à 2mg/L.

La Courbe d'étalonnage

1. 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 ;
2. Ajuster à 50mL avec de l'eau distillée, puis prélever de chaque fiole un volume équivalent à 40mL ;
3. Ajouter 1mL de la solution acide ascorbique + 2mL de la solution molybdate acide ;
4. 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 ;

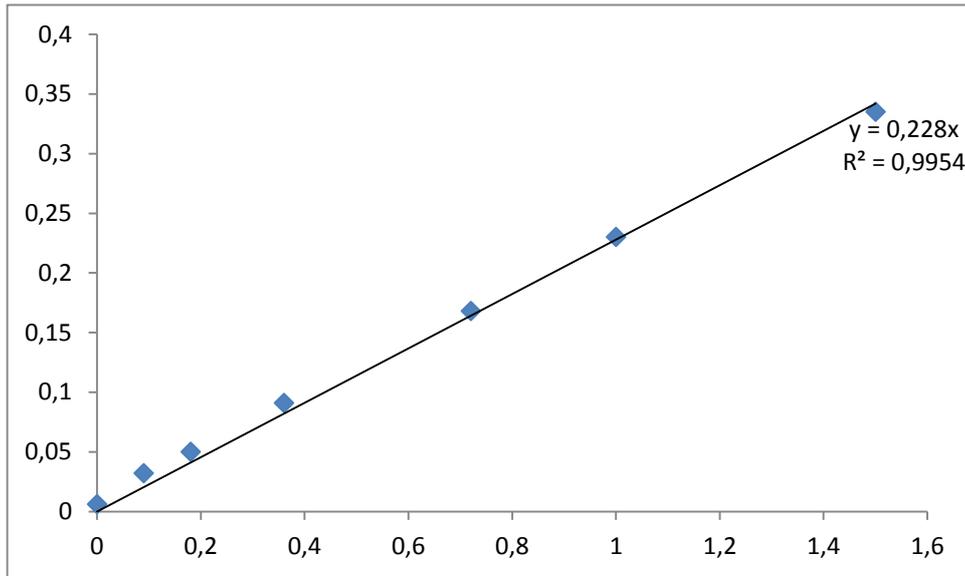


Figure 7 : Courbe d'étalonnage du phosphore

Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO)

Les produits utilisés sont :

1. Acide sulfurique, H_2SO_4 ;
2. Bichromate de potassium, $K_2Cr_2O_7$;
3. Sulfate mercurique, $HgSO_4$;
4. Sulfate d'argent, Ag_2SO_4 ;
5. Biphthalate de potassium, $KHC_8H_4O_4$.

Préparation de la solution de **digestion** :

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

Préparation du **réactif acide**

1. Verser 23,4g de Ag_2SO_4 dans une bouteille de 4,25 kg de H_2SO_4 (2,5 L) ;
2. Laisser reposer 1 à 2 jours afin que le Ag_2SO_4 soit complètement dissous ;
La solution peut également être préparée dans une quantité moindre d'acide sulfurique. Cependant, la quantité de Ag_2SO_4 ajoutée doit représenter 5,5g de Ag_2SO_4 par kg d'acide sulfurique ;
3. 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.

Préparation de la solution **d'acide sulfurique 9 N**

1. Diluer 250mL de H_2SO_4 dans environ 600mL d'eau distillée ;
2. Laisser refroidir et compléter à 1000mL avec de l'eau distillée.

Préparation de la **solution étalon de 10 000mg/l O_2**

1. Sécher le biphthalate de potassium au four à $120^\circ C$ pendant 2 heures et laisser refroidir au dessiccateur ;
2. 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 $4^\circ C$.

Préparation des solutions **étalons**

1. Préparer une série de solutions étalons aux concentrations suivantes : 100, 300, 400, 500, 600 et 800mg/L O_2 ;
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 O_2 dans environ 80 ml d'eau distillée ;
3. Ajouter 0,5 mL de H_2SO_4 9 N et compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée.

Protocole d'analyse

1. Homogénéiser l'échantillon ;
2. Prélever à l'aide d'une pipette 2,5mL d'échantillon et l'introduire dans un tube à fond plat de DCO ;
3. Ajouter lentement 1,5mL de la solution de digestion à l'aide d'une pipette dans chaque tube ;
4. 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 ;
5. Porter à reflux dans un bloc chauffant à une température de 148°C pendant une période de 2 heures ;
6. Laisser refroidir à la température ambiante ;
7. Effectuer la lecture sur le spectrophotomètre à la longueur d'onde 600nm ou bien sur un appareil à DCO

DCO théorique (mg/l)	100	300	400	500	600	800
DCO mesuré (mg/l)	110	330	432	512	663	793

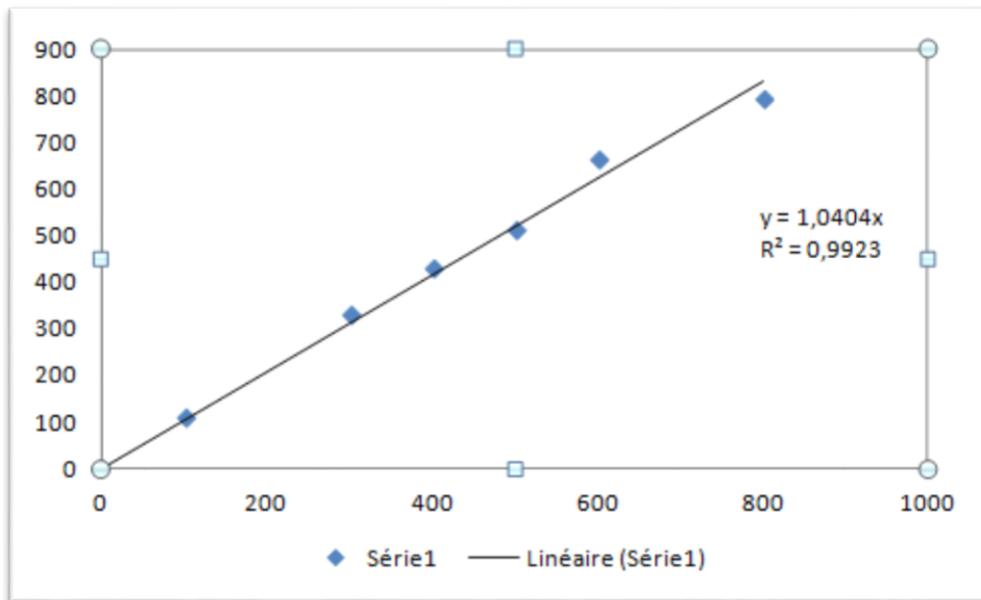


Figure 08 : Courbe d'étalonnage de la DCO

Dosage du carbone organique :

Réactifs utilisés

- Acide sulfurique concentré, H₂SO₄ ;
- Solution de bichromate de potassium K₂Cr₂O₇ 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 H₂SO₄ concentré ;
- Couvrir le ballon d'un verre de montre ;
- Porter le ballon sur un chauffe ballon ;
- Après la chute de la première goutte d'eau, compter 5 minutes et retirer le ballon ;
- Laisser refroidir ;
- Transvaser le contenu du ballon dans une fiole de 100mL et ajuster à 100 mL avec de l'eau distillée ;
- Pipeter 20mL de la solution et transvaser dans un erlen ;
- Ajouter :
150mL d'eau distillée ;
Une pince de NaF ;
3 à 4 gouttes de solution de diphénylamine ;
- En agitant, titrer avec la solution de sel de Mohr jusqu'à obtention d'une couleur bleu verte ;
- Refaire la même opération avec un témoin (sans terre fine).

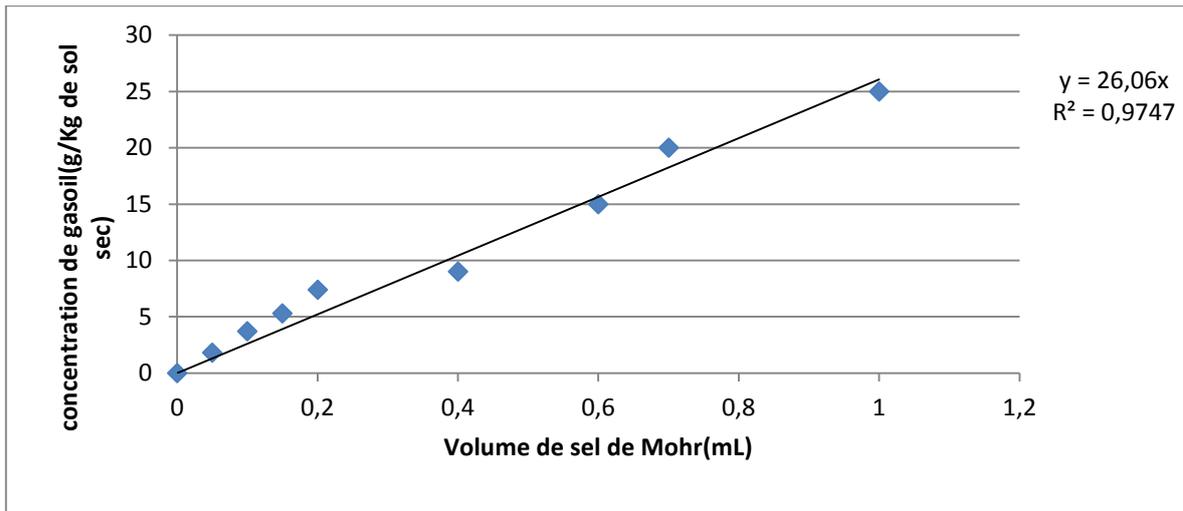


Figure 09 : Courbe d'étalonnage du carbone organique

Méthode du dénombrement

La caractérisation bactériologique se fait par la méthode dilution et d'ensemencement en profondeur sur boîtes Pétrie.

1. Préparer des tubes à essais contenant chacun neuf millilitres d'eau physiologique stérile ;
2. Préparer la solution mère en mélangeant un gramme de sol sec avec dix millilitres d'eau physiologique stérile ;
3. Agiter la solution à l'aide d'un vortex ;
4. Préparer, à partir de cette suspension, une série de dilutions;
5. Prélever à l'aide d'une micropipette un millilitre de la solution mère et la transférer dans un deuxième tube contenant neuf millilitres d'eau physiologique, pour obtenir une dilution de 10^{-1} ;
6. Prélever ensuite un millilitre de ce deuxième tube pour être transféré dans un troisième tube pour obtenir une dilution de 10^{-2} , et ainsi de suite.
7. En milieu stérile, prélever un millilitre de chaque dilution à l'aide d'une Micropipette et verser ensuite dans la gélose nutritive.

Après une incubation de 48 heures à 37°C , les colonies sont dénombrées manuellement et à l'œil nu. (Bourgeois, 2003).

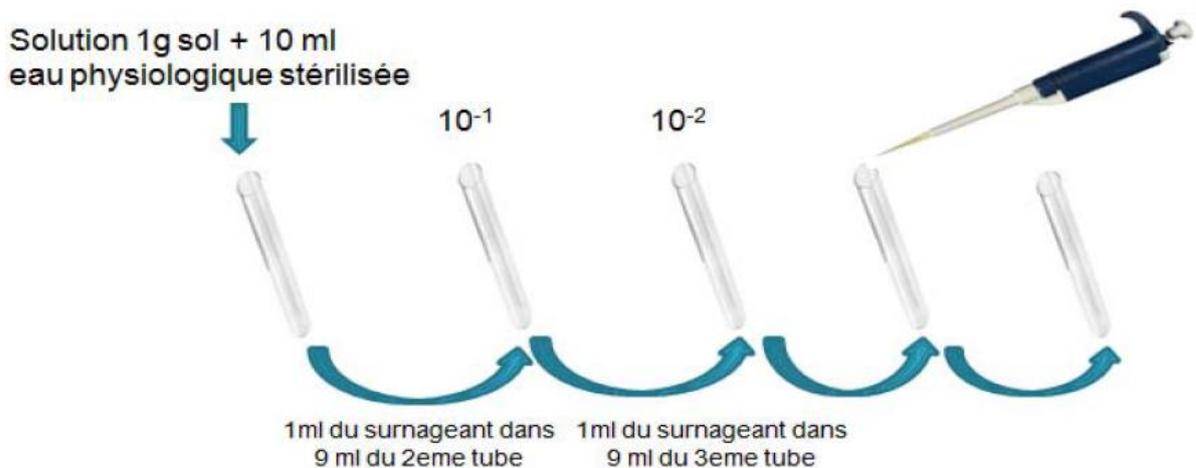


Figure 10 préparation des dilutions pour le dénombrement

Extraction du Gasoil

L'extraction des hydrocarbures du sol est réalisée dans un extracteur (Ultrason de type Bioblock Scientifique 88155) à 35°C, en utilisant le dichlorométhane comme solvant. Le mélange (dichlorométhane, extrait) est filtré au préalable. La détermination des hydrocarbures totaux du sol est réalisée par pesée de l'extrait recueilli après évaporation du solvant en utilisant un rotavapeur.

- Des échantillons de 2g chacun de sol sont mélangés et broyés dans des Erlenmeyer avec une quantité suffisante de sulfate de sodium anhydre dans un rapport 3/4 ;
- Ajouter 12 ml de dichlorométhane et mettre les flacons dans un bain d'eau distillée contenue dans la cuve de l'ultrason ;
- Régler l'ultrason de telle manière à obtenir une durée d'extraction de 10 minutes à une température de 35°C;
- Rajouter 6ml de dichlorométhane pour chaque échantillon et remettre à l'ultrason pour une deuxième extraction.

مخلص.

تلوث التربة بالهيدروكربونات هي مشكلة واسعة الانتشار في البيئة و ذلك بسبب تأثيرها على المياه الجوفية و الموارد غير المتجددة و كان الهدف من هذه الدراسة معالجة تربة ملوثة بوقود في مفاعلات حيوية غاز صلب في ظل ظروف جوية مع وجود اقتران بين العلاج البيولوجي التقليدي مع عملية أكسدة فانتون كجزء من عمليات لدراسة تأثير فانتون على تربة معالجة ملوثة بنسبة 2%

تحقيقا لهذه الغاية تابعنا تطور الكتلة الحيوية و المواد الهيدروكربونية الكلية و الكربون العضوي مع الوقت لقد أثبتنا في جدو عملية فانتون ونشاط البكتيريا المسؤلة عن التحلل الأوكسيجين الكيماوي و الأوكسيجين البيولوجي الحيوي واعتمادها مع نسبة من بيروكسيد الهيدروجين و الحديد الذي تم اختياره.

كلمات مفتيح:

المعالجة البيولوجية للتربة مفاعل الحيوي الديزل عملية فينتون

Résumé :

La contamination des sols avec les hydrocarbures est un problème répandu dans l'environnement, du fait de leurs impacts sur les aquifères, les nappes d'eaux souterraines et la ressource non renouvelable.

L'objectif de cette étude était de traiter un sol pollué par du gasoil dans des bioréacteurs gaz solide sous des conditions aérobies et avec un couplage entre le traitement biologique classique avec le procédé Fenton d'oxydation chimique qui fait partie des procédés d'oxydation avancée les plus utilisés. Le sol à traité a été pollué avec un taux de contamination de 2%. Afin d'étudier l'influence des réactifs Fenton (H_2O_2 et Fe) sur le traitement, nous avons utilisé différents rapports molaires du peroxyde d'hydrogène et du fer, tout en faisant la comparaison avec des témoins.

A cet effet, nous avons suivi l'évolution temporelle de la biomasse et des hydrocarbures totaux du gasoil, ainsi que la demande chimique et biologique en oxygène. Nous avons mis en évidence la faisabilité du procédé Fenton ainsi qu'une activité bactérienne responsable de la biodégradation, et sa dépendance avec le rapport du peroxyde d'hydrogène et du fer choisi.

Mots clés : Procédé Fenton, gasoil, bioremédiation du sol, bioréacteur gaz solide.

Abstract

Soil contamination by hydrocarbons is a widespread problem in the environment, because of their impacts on aquifers, groundwater and non-renewable resource.

The aim of this work was to treat soil contaminated with diesel fuel in gas-solid bioreactors under aerobic conditions with biological treatment combined with chemical oxidation by the Fenton process that is one of the advanced oxidation processes the more used. The soil is infected with an infection rate of 2%. To study the influence of Fenton's reagent, we used different ratio of hydrogen peroxide to iron with comparison with witnesses.

To this end, we followed the time evolution of biomass and total hydrocarbons of diesel, as well as the chemical and biological demand in oxygen. We have demonstrated the feasibility of the Fenton process as well as a bacterial activity responsible of the biodegradation, and his dependence with the ratio of hydrogen peroxide to iron citrate.

Keywords: Fenton process, diesel, bioremediation of soil, bioreactor gas-solid.