

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



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique



Département : Génie de l'Environnement
Laboratoire des Sciences et Technologie de l'Environnement
Mémoire de Projet de Fin d'Etudes
Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie de l'Environnement

***Etude paramétrique de l'influence d'un agent
tensioactif et oxydant sur la remédiation d'un sol
contaminé par des produits pétroliers***

HADDOUCHE Omar AbdErrahmen et MEZIANE Lahcene

Sous la direction de :

Mlle J. ARRAR
Mlle I. MOUMED

Professeur
Doctorante à L'USTHB

Présenté et soutenu publiquement le (02/11/2020)

Composition du Jury :

Président	Mr A. NAMANE	Pr	ENP
Rapporteurs	Mlle J. ARRAR	Pr	ENP
	Mlle I. MOUMED	Dr	USTHB
Examineurs	Mr Y. KERCHICH	MCA	ENP

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



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique



Département : Génie de l'Environnement
Laboratoire des Sciences et Technologie de l'Environnement
Mémoire de Projet de Fin d'Etudes
Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie de l'Environnement

***Etude paramétrique de l'influence d'un agent
tensioactif et oxydant sur la remédiation d'un sol
contaminé par des produits pétroliers***

HADDOUCHE Omar AbdErrahmen et MEZIANE Lahcene

Sous la direction de :

Mlle J. ARRAR
Mlle I. MOUMED

Professeur
Doctorante à l'USTHB

Présenté et soutenu publiquement le (02/11/2020)

Composition du Jury :

Président	Mr A. NAMANE	Pr	ENP
Rapporteurs	Mlle J. ARRAR	Pr	ENP
	Mlle I. MOUMED	Dr	USTHB
Examineurs	Mr Y. KERCHICH	MCA	ENP

ملخص

العنوان: دراسة وسيطيه لتأثير عامل الفاعل بالسطح والمؤكسد على معالجة التربة الملوثة بالمنتجات البترولية

نظرًا للأداء الجذاب للمعالجة الحيوية في مجال إعادة تأهيل التربة الملوثة بالهيدروكربونات ، تم إنشاء أعمدة لمعالجة التربة الملوثة بالمواد البترولية بمعدل 9٪ عند درجة حموضة متعادلة ، درجة حرارة الوسط ومعدل رطوبة يُقدر بـ 2٪ تم استخدام عدة أنظمة بهدف دراسة تأثير إضافة المؤكسد وحده ، إضافة الفاعل بالسطح بمفرده بتركيزين مختلفين والإضافة المتزامنة للمؤكسد والمادة الخافضة للتوتر السطحي. تم تعديل جميع الأنظمة من حيث الأزوت والفسفور بنسبة مولارية $C / N / P = 100/10/1$. تم تسجيل أفضل معدلات إزالة الهيدروكربونات للأنظمة التي تحتوي على مادة خافضة للتوتر السطحي بمفردها (1,2 g/Kg) وإضافة متزامنة لمادة مؤكسدة وخافض للتوتر السطحي (1,2 g/Kg) وهي 79٪ و 84٪ على التوالي.

الكلمات المفتاحية: تلوث التربة ، المعالجة الحيوية ، الفاعل بالسطح ، المؤكسد الكيميائي ، الهيدروكربونات.

Abstract

Title: Parametric study of the influence of a surfactant and oxidizing agent on the remediation of a soil contaminated by petroleum products.

Due to the attractive performance of bioremediation in the field of rehabilitation of soils contaminated by hydrocarbons, columns have been constructed for the treatment of soil polluted by petroleum hydrocarbons at a rate of 9% at neutral pH, at ambient temperature and humidity of 25%. Several systems have been used to study the influence of the addition of the oxidant alone, the addition of a surfactant alone in two concentrations and the simultaneous addition of the oxidant and the surfactant. All systems were amended with nitrogen and phosphorus at a C / N / P molar ratio = 100/10/1. The best hydrocarbon removal rates were obtained for systems with added surfactant alone (1,2 g/Kg) and simultaneous addition of oxidant and surfactant (1,2 g/Kg) and are 79% and 84% respectively.

Keywords : Soil pollution, Bioremediation, Surfactant, Chemical oxidant, Hydrocarbon.

RESUME

Titre : Etude paramétrique de l'influence d'un agent tensioactif et oxydant sur la remédiation d'un sol contaminé par des produits pétroliers.

En raison des performances attractives que présente la bioremédiation dans le domaine de la réhabilitation des sols contaminés par les hydrocarbures, des colonnes ont été réalisés pour le traitement d'un sol pollué par les hydrocarbures pétroliers à raison de 9% à un pH neutre, à température ambiante et une humidité de 25%. Plusieurs systèmes ont été utilisés pour étudier l'influence de l'ajout de l'oxydant seul, l'ajout d'un tensioactif seul selon deux concentrations et l'ajout simultané de l'oxydant et de tensioactif. Tous les systèmes ont été amendés en azote et en phosphore selon un rapport molaire C/N/P=100/10/1. Les meilleurs taux d'élimination des hydrocarbures ont été obtenus pour les systèmes avec ajout d'un tensioactif seul (1,2g/Kg) et l'ajout simultané de l'oxydant et tensioactif (1,2 g/Kg) et sont de 79% et 84% respectivement.

Mots clés : Pollution du sol, Bioremédiation, Agent tensioactif, Oxydant chimique, Hydrocarbure.



Louange à Allah, que Nous Louons, à qui nous demandons secours et demandons le pardon. Nous cherchons protection auprès de Lui, contre nous même et nos actions. Celui que Allah à guidé, nul ne peut l'égarer, et celui qu'il égare, nul ne peut le guider.

J'atteste qu'il n'y a d'autre divinité en dehors d'Allah et que Mohammed est son serviteur et son Messager.

Remerciements

Ce mémoire a été réalisé au Laboratoire des Sciences et de la technologie de l'Environnement LSTE de l'Ecole Nationale Polytechnique sous la direction de Mlle J.ARRAR, professeur à l'ENP et de Mlle I.MOUMED, doctorante à l'USTHB.

Nous voudrions dans un premier temps remercier, notre promotrice Mlle J. ARRAR, professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique.

*Nos sincères remerciements vont également à **Mlle I.MOUMED** doctorante à l'USTHB. Une personne qui n'a jamais hésité à nous proposer son aide précieuse et pour son suivi rigoureux et sa grande disponibilité tout le long du projet.*

Nous remercions particulièrement Mr NAMANE professeur à l'ENP, qui nous fait l'honneur de présider ce jury, ainsi que Mr KERCHICH MCA à l'ENP, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Un grand merci à Melle H.OURIACHE qui nous a aidé à réaliser ce travail.

Nous remercions également Mr Ramzi BAARA et Mlle Toumia BESSEDIK pour l'aide et le soutien qu'ils nous ont apportés.

Nous présentons notre profonde gratitude et reconnaissance à nos chers parents pour leurs chaleureux encouragements, leurs sacrifices inestimables et leur grande confiance.

Finalement, nos vifs remerciements vont à l'ensemble de nos enseignants et à toute personne ayant contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail ...

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

A mes chères frères et sœurs.

En hommage à ma chère tante.

A toute la famille HADDOUCHE, la famille TOURECHE et la famille DJIDJIK

A mon premier professeur, Cheikh Mohamed YAMANI

A mon chère ami et binôme Lahcène.

A tous mes amis, en particulier K. Bahlouli, M. Salesse et A. Azugaghe

A tous ceux qui me sont proches et chers,

A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à mon succès

Qu'Allah vous récompense

Omer HADDOUCHE

Dédicace

A la mémoire de ma grand-mère,

Je dédie ce modeste travail à la plus belle femme du monde, ma mère,

A l'homme le plus formidable sur terre, mon père,

A mon frère Mohammed et sa famille,

A ma formidable sœur Hadjira et son fils Islam,

Une dédicace spéciale à mon jumeau Hocine,

A mes frères Zaki et Imad,

A ma précieuse T.BESSEDIK,

A ma deuxième famille OURRAD,

A mes très chers Nabil et sa famille,

A ma famille à Tlemcen,

A Mr M.OUITER et sa famille,

A la famille DJELLAL ,

A tous mes amis qui ont toujours été présents pour moi.

Lahcène MEZIANE

Sommaire

LISTE DES TABLEAUX	
LISTE DES FIGURES	
LISTE DES ABREVIATIONS	
INTRODUCTION GENERALE	14
PARTIE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	17
CHAPITRE I : POLLUTION DU SOL	18
I.1 Introduction	19
I.2 Pollution du sol.....	19
I.3 Pollution des sols par les hydrocarbures	19
I.4 Hydrocarbures	20
I.4.1. Définition	20
I.4.2. Propriétés physico-chimiques	20
I.5 Devenir des hydrocarbures dans le sol	22
I.5.1. La mobilité.....	23
I.5.2. La rétention	23
I.6 Transformation des hydrocarbures	24
I.6.1. Transformation abiotique.....	24
I.6.2. Transformation biotique.....	25
CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENT	28
II.1 Introduction :	29
II.2 Méthodes physico-chimiques.....	29
II.2.1. Lavage	29
II.2.2. Venting	29
II.2.3. Stabilisation	29
II.2.4. l'extraction.....	30

II.2.5. Réactions chimiques	30
II.3 Méthodes thermiques	30
II.3.1. Incinération	30
II.3.2. Désorption thermique	31
II.3.3. Pyrolyse	31
II.3.4. Vitrification	31
II.4 Méthodes biologiques	31
II.4.1. Bioremédiation	32
II.4.2. Les traitements in situ	33
II.4.3. Les traitements ex situ	34
CHAPITRE III : TENSIOACTIFS	36
III.1 Introduction	37
III.2 Classification	37
III.2.1. Anioniques	37
III.2.2. Cationiques	38
III.2.3. Zwitterioniques ou amphotères	38
III.3.4. Non ioniques	38
III.3.5. Tensioactifs naturels (biosurfactants)	38
III.3 Propriétés	38
III.3.1. Adsorption	38
III.3.2. Concentration micellaire critique (CMC)	39
III.4.3. HLB (Hydrophilic–lipophilic balance)	40
III.4 Les tensioactifs dans la remédiation des sols	40
CHAPITRE IV : OXYDANTS CHIMIQUES	42
IV.1 Introduction	43
IV.2 Définition	43
IV.3 Les oxydants chimiques dans le traitement de sols pollués par les hydrocarbures .	43
CHAPITRE V : TRAVAUX ANTERIEURS	45
V.1 Travaux antérieurs	46
PARTIE 2 : PARTIE EXPERIMENTALE	48
CHAPITRE VI : MATERIEL ET METHODES	49

VI.1 Introduction	50
VI.2 Sol.....	50
VI.3 Caractéristiques physico-chimiques du sol.....	50
VI.3.1. Granulométrie	50
VI.3.2. Masse volumique	50
VI.3.3. Humidité.....	51
VI.3.4. pH.....	51
VI.3.5. Hydrocarbures pétroliers totaux(HPT).....	52
VI.3.6. Dosage de CO ₂ cumulé	52
VI.3.7. Carbone organique total	53
VI.4 Les nutriments	53
VI.4.1. Nitrites.....	54
VI.4.2. Azote ammoniacal.....	54
VI.4.3. Phosphore.....	54
VI.5 Biomasse.....	54
VI.6 Dispositif expérimental.....	55
VI.7 Produits utilisés.....	57
VI.7.1. Tween 80.....	57
CHAPITRE VII : RESULTATS ET DISCUSSION	58
VII.1 Introduction	59
VII.2 Caractéristiques physico-chimiques du sol	59
VII.3 Etude en colonne	60
VII.4 Effet de l'ajout de tensioactif	61
VII.4.1. Evolution des TPH.....	61
VII.4.2. Evolution de la biomasse	62
VII.4.3. Evolution des nutriments	63
VII.4.4. Evolution de dioxyde de carbone CO ₂	66
VII.5 Effet de l'ajout d'oxydant.....	67
VII.5.1. Evolution des TPH.....	67
VII.5.2. Evolution de la biomasse	68
VII.5.3. Evolution des nutriments	69
VII.5.4. Evolution de dioxyde de carbone CO ₂	71
VII.6 Effet de l'ajout de tensioactif et d'oxydant simultanément.....	72

VII.6.1. Evolution des TPH.....	72
VII.6.2. Evolution de la biomasse	73
VII.6.3. Evolution des Nutriments.....	74
VII.6.4. Evolution de dioxyde de carbone CO ₂	76
CONCLUSION GENERALE	78
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	80
ANNEXE.....	88

LISTE DES TABLEAUX

Tableau VI-2 : Propriétés du Tween 80 [71] 57

Tableau VII-1 : Caractéristiques physico-chimiques du sol 59

Tableau VII-2 : Caractéristiques des colonnes 60

LISTE DES FIGURES

<i>Figure I-1 : Différentes altérations des hydrocarbures dans le sol.[14]</i>	27
<i>Figure III-1 : Schématisation d'un agent tensioactif</i>	37
<i>Figure III-2 : Evolution du comportement de tensioactifs en solution [54]</i>	39
<i>Figure III-3 : Classification des tensioactifs selon leur HLB[46]</i>	40
<i>Figure IV-1 : Principe de l'oxydation chimique in situ[61]</i>	44
<i>Figure VI-1 : Schéma du Dispositif expérimental</i>	56
<i>Figure VI-2 : Schéma représentatif d'une colonne</i>	56
<i>Figure VII-1 : Evolution de taux d'élimination et de biodégradation des TPH en fonction du temps pour les colonnes 1 et 5</i>	61
<i>Figure VII-2 : Evolution temporelle de la croissance bactérienne pour les colonnes 1 et 5</i>	62
<i>Figure VII-3 : Evolution de l'azote ammoniacal en fonction du temps pour les colonnes 1 et 5</i>	63
<i>Figure VII-4 : Evolution des nitrites en fonction du temps pour les colonnes 1 et 5</i>	64
<i>Figure VII-5 : Evolution du phosphore en fonction du temps pour les colonnes 1 et 5</i>	65
<i>Figure VII-6 : Evolution du CO2 en fonction du temps pour les colonnes 1 et 5</i>	66
<i>Figure VII-7 : Evolution de taux d'élimination et de biodégradation des TPH en fonction du temps pour la colonne 3</i>	67
<i>Figure VII-8 : Evolution temporelle de la croissance bactérienne pour la colonne 3</i>	68
<i>Figure VII-9 : Evolution de l'azote ammoniacal en fonction du temps pour la colonne 3.</i>	69
<i>Figure VII-10 : Evolution des nitrites en fonction du temps pour les colonnes 1 et 5</i>	69
<i>Figure VII-11 : Evolution du phosphore en fonction du temps pour la colonne 3.</i>	70
<i>Figure VII-12 : Evolution du CO2 en fonction du temps pour la colonne 3</i>	71
<i>Figure VII-13 : Evolution du rendement d'élimination et de biodégradabilité en fonction du temps pour les colonnes 2 et 6.</i>	72
<i>Figure VII-14 : Evolution temporelle de la croissance bactérienne pour les colonnes 2 et 6.</i>	73
<i>Figure VII-15 : Evolution de la teneur en azote ammoniacal pour les colonnes 2 et 6</i>	74
<i>Figure VII-16 : Evolution de la teneur en nitrite pour les colonnes 2 et 6</i>	74
<i>Figure VII-17 : l'évolution de la teneur en phosphore pour les colonnes 2 et 6</i>	75
<i>Figure VII-18 : L'évolution du CO2 en fonction du temps pour les colonnes 2 et 6.</i>	76

LISTE DES ABREVIATIONS

Abréviations	Significations
HC	Hydrocarbure
HAP :	Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
Kow	Coefficient de partage octanol-eau
Koc	Coefficient d'adsorption au carbone organique
°C	Degré Celsius
CMC / CCM	Concentration Critique Micellaire
Hu	Humidité
HPT	Hydrocarbures pétroliers totaux
N/P	Rapport Azote/Phosphore
BTC2O	Biostimulation, Tween80 Concentration deux et Oxydant.
BTC1	Biostimulation et Tween80 Concentration une.
BTC2	Biostimulation et Tween80 Concentration deux.
BO	Biostimulation et Oxydant.
BTC1O	Biostimulation, Tween80 Concentration une et Oxydant.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Le sol constitue l'élément essentiel des biotopes propres aux écosystèmes continentaux, et beaucoup de substances qui parviennent dans le sol peuvent être dangereuses pour les micro-organismes, les végétaux, les animaux et les êtres humains[1].

La contamination des sols et des eaux souterraines par les hydrocarbures, qui peut arriver soit à la suite de déversements accidentels, soit par des rejets non contrôlés, constitue assurément l'un des principaux problèmes environnementaux actuels[2].

L'industrie pétrolière est la principale responsable de la pollution des sols et le risque de contamination des nappes phréatiques n'est pas à exclure, vu qu'elles se trouvent à des profondeurs moyennes de 20 à 200 m, donc très exposées aux infiltrations. Le nombre de sites industriels pollués n'a pas cessé de croître et la réhabilitation de ces sites constitue un souci majeur d'actualité [3]

Les techniques de réhabilitation des sols utilisées jusqu'à présent concernent principalement des technologies faisant appel à des traitements thermiques et physico-chimiques pour restaurer les sites contaminés. Ces techniques s'avèrent très efficaces mais ne répondent pas à un processus économique viable[4].

Actuellement, les traitements biologiques présentent un grand intérêt, en particulier ceux qui utilisent des bioréacteurs. En fonction du principe de base d'élimination des hydrocarbures dans le sol, diverses filières de traitement se présentent. Ainsi, la bioremédiation avec ses différents procédés offre des solutions de dépollution d'efficacité avérée [4].

Le terme « biostimulation » est souvent utilisé pour décrire l'ajout d'accepteurs d'électrons, de donneurs d'électrons ou de nutriments pour stimuler les populations microbiennes naturelles. Globalement, la biostimulation pourrait être perçue comme incluant l'introduction de quantités adéquates d'eau, de nutriments et d'oxygène dans le sol, afin de renforcer l'activité des dégradants microbiens indigènes ou de promouvoir le catabolisme. Le concept de la biostimulation est d'augmenter le potentiel de dégradation intrinsèque d'une matrice polluée par l'ajout de nutriments ou d'autres facteurs limitants. Cette technique peut être associée aux techniques de bioaugmentation qui consistent en l'introduction de micro-organismes spécifiques (indigènes ou non autochtones) visant à améliorer la biodégradation du composé cible ou à servir de donneurs de gènes cataboliques [5].

L'utilisation d'agent tensioactif est une voie prometteuse pour la dépollution des sols pollués par les hydrocarbures en particulier dans le cas d'anciennes pollutions et/ou la biodisponibilité des polluants pose problèmes . Les surfactants contiennent à la fois des groupes hydrophiles et hydrophobes, ce qui réduit les tensions de surface et interfaciales des fluides non miscibles et augmente la solubilité et la sorption des composés organiques et inorganiques hydrophobes[6].

L'oxydation chimique est une technologie d'assainissement utilisée avec succès pour la décontamination des sols pollués par les hydrocarbures. Il peut être appliqué à la fois in situ et ex situ. En comparaison avec d'autres procédés de valorisation, l'aspect le plus bénéfique lié à l'utilisation de cette technologie est constitué par la brièveté du temps nécessaire à l'application[7].

C'est pour cela que nous avons orienté notre étude vers la bioremédiation d'un sol contaminé par une ancienne pollution d'hydrocarbures (9%) dans un ensemble de bioréacteurs. Dans un premier temps, nous avons effectué la mesure de certaines caractéristiques physico-chimiques qui nous renseigneront sur le degré de pollution du sol étudié. Dans une seconde partie, nous avons entamé le traitement par stimulation des microorganismes, en amendant le sol en azote et en phosphore selon un rapport molaire C/N/P=100/10/1 à une température ambiante, pH neutre et une humidité de 25%. Plusieurs systèmes ont été utilisés afin d'étudier l'influence de l'ajout de l'oxydant seul, l'ajout de tensioactif seul selon deux concentrations (0,6 et 1,2 g/l) et l'ajout simultané de l'oxydant et de tensioactifs selon les deux concentrations précitées. Afin d'étudier l'efficacité de traitement, nous avons suivi les paramètres physico-chimiques tel que le pH, l'humidité, le CO₂ et le taux de dégradation des hydrocarbures, ainsi que les paramètres biologiques qui sont les nutriments et la biomasse.

Notre mémoire de fin d'études est composé de trois parties comme suit :

La première partie est consacrée à l'étude bibliographique où sont exposées les données relatives aux hydrocarbures suivies des techniques de réhabilitation du sol. Notre attention se portera aussi sur les agents tensioactifs et les oxydants chimique et leurs applications pour finir par un aperçu sur quelques travaux antérieurs.

Le matériel et les méthodes utilisés dans cette étude sont présentés dans la seconde partie qui intègre la description du dispositif expérimental et les techniques analytiques.

La dernière partie est dédiée à la présentation et la discussion des résultats obtenus.

Nous terminons notre étude par une conclusion générale

PARTIE 1 :
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : POLLUTION DU SOL

I.1 Introduction

Depuis quelques années, l'évaluation des effets dévastateurs de l'industrialisation sur l'environnement a pris de l'ampleur, l'industrie pétrolière étant parmi les plus grandes industries polluantes posant de grands problèmes à tous les niveaux, de l'exploration au transport. Des quantités importantes de polluants organiques (hydrocarbures) sont relargués dans l'environnement notamment dans les sols et les eaux de surface et/ou souterraines..

I.2 Pollution du sol

La pollution est définie comme étant la dégradation d'un milieu naturel par des substances chimiques, des déchets industriels. On parle de pollution du sol quand, par l'apport des éléments de l'extérieur, ses caractéristiques changent dans une telle mesure que son utilisation normale est limitée[8].

Un sol est donc pollué lorsqu'il contient des éléments ou des facteurs nuisibles au sol lui-même ou il contient une substance agissant d'une façon néfaste sur les plantes.

Il existe trois grandes familles de sites pollués [9]:

- Les anciennes décharges, réalisées sans respecter les règles techniques, et notamment celles situées sur des sous-sols fragiles et pour lesquelles une pollution des eaux souterraines peut avoir lieu.
- Les sols pollués à la suite d'infiltrations ou de déversements de substances polluantes liées à l'exploitation passée ou présente d'une installation industrielle ou d'accidents de transport.
- Les dépôts industriels où des déchets et des produits chimiques sont abandonnés suite à des activités industrielles, comme le cas des forages pour l'industrie pétrolière.

I.3 Pollution des sols par les hydrocarbures

La pollution des sols par les hydrocarbures est due à des rejets chroniques ou accidentels des produits pétroliers tant au niveau des sites d'exploration et d'exploitation qu'au niveau du transport. Elle constitue un problème environnementale et de saut économique majeur[10].

I.4 Hydrocarbures

L'hydrocarbure est une ressource énergétique qui présente des avantages pour l'économie d'un pays, mais beaucoup de désavantages pour l'environnement[11].

I.4.1. Définition

L'hydrocarbure est composé d'atomes de carbone et d'hydrogène. C'est pour cette raison qu'on lui donne la formule moléculaire HC. On peut le trouver sous forme d'énergie fossile (carbone), ce qui fait de lui une ressource énergétique assez importante pour l'économie des pays, notamment pour alimenter certaines industries et certains secteurs professionnels. Cette énergie est souvent associée au pétrole et au gaz naturel. Comme c'est une énergie fossile, l'hydrocarbure est non renouvelable et ses gisements commencent à se raréfier depuis ces dernières années. Son utilisation est donc de plus en plus coûteuse et son exploitation de plus en plus difficile. Les derniers gisements se trouvent en majeure partie dans les fonds marins, ce qui rend leur extraction complexe[12].

I.4.2. Propriétés physico-chimiques

Il est crucial d'évaluer et de caractériser les propriétés physicochimiques des hydrocarbures pour comprendre leur comportement dans l'environnement en cas de déversement. Cette information peut éclairer la prédiction du devenir et du comportement des produits pétroliers dans différentes conditions environnementales[13].

➤ La densité

La densité des hydrocarbures est généralement exprimée en degrés A.P.I. conformément à la formule suivante : $A.P.I = 141,5 / \text{densité} - 131,5$ [13].

➤ La viscosité

La viscosité peut être définie comme la résistance à l'écoulement d'un liquide. Elle influence ainsi la propagation d'une nappe d'hydrocarbures à la surface de l'eau. Des hydrocarbures pétroliers ayant une faible viscosité sont très fluides et se propagent rapidement, rendant leur confinement difficile. Notons que la viscosité est influencée par la température. En effet,

plus la température est faible, plus la viscosité est élevée. Enfin, la viscosité influence les processus d'évaporation et d'émulsification des hydrocarbures[14].

➤ **Le point d'écoulement**

Le point d'écoulement est la température à laquelle un produit commence à s'écouler. Dans le cas des hydrocarbures, le produit devient semi-solide et ne coule plus en dessous de cette température [13].

➤ **La volatilité ou la pression de vapeur saturante**

Plus la pression de vapeur d'un composé est faible, plus la température d'ébullition est élevée. Comme les pressions de vapeur ne sont connues que pour un nombre restreint de produits, l'évaluation de la capacité à se volatiliser des composés est estimée à partir de leur température d'ébullition[15].

➤ **La Solubilité**

La solubilité est la capacité d'une substance à se dissoudre dans la colonne d'eau. Cette propriété est importante chez les hydrocarbures, car certains, une fois solubilisés, peuvent être toxiques pour les organismes aquatiques même à très faibles concentrations[13].

Les hydrocarbures pétroliers les plus solubles sont essentiellement les composés aromatiques légers[16].

➤ **Le point d'éclair**

Le point d'éclair, ou point d'inflammabilité, est la température à partir de laquelle un produit dégage suffisamment de vapeur pour former avec l'air un mélange inflammable au contact d'une flamme ou d'une étincelle. Beaucoup d'hydrocarbures fraîchement déversés peuvent facilement s'enflammer tant que les composés volatils ne se sont pas évaporés et dispersés dans l'atmosphère[13].

➤ **Le coefficient de partage octanol-eau(Kow)**

Il est directement lié à la polarité du composé considéré et représente le rapport entre la concentration à l'équilibre d'un composé dans l'octanol et la concentration du même composé dans l'eau. Il traduit la distribution d'un composé entre la phase solide et la phase liquide. Un composé est dit non polaire ou apolaire si $\log Kow > 4$, polaire si $\log Kow < 1.5$, et moyennement polaire si son $\log Kow$ est compris entre ces deux valeurs. Les composés à forte valeur de Kow (c'est-à-dire facilement solubles dans l'octanol et moins dans l'eau) s'accumulent dans le sol. Ce coefficient est utilisé pour estimer l'accumulation d'un composé donné dans le sol [17].

➤ **Le coefficient d'adsorption au carbone organique (Koc)**

Il caractérise la tendance d'un composé à être retenu (sorption) par la matière organique du sol et par conséquent sa mobilité dans le sol. Il est défini comme le rapport des concentrations du polluant dans un état de sorption (collées aux particules de sol) et dans la phase en solution (particules dissoutes dans l'eau du sol). Plus le Koc est élevé plus le composé tend à quitter l'eau pour se fixer sur la matière organique qui est présente en proportions variables dans l'ensemble des sols [15].

I.5 Devenir des hydrocarbures dans le sol

Les polluants organiques se trouvent en trois phases : solide, liquide et vapeur. Ils sont transférés ou éliminés par des processus biotiques ou abiotiques. Les recherches réalisées dans ce domaine se sont particulièrement intéressées à la distribution des contaminants dans les différents matériaux ainsi qu'aux mécanismes de migration des contaminants [18],[16].

Lorsque les hydrocarbures sont déversés dans l'environnement, leur devenir dans le milieu va dépendre du type de polluants, de leurs caractéristiques physico-chimiques, des quantités déversées, de la texture et la perméabilité du sol. C'est par des processus physiques, chimiques et biologiques qu'un hydrocarbure va pouvoir être déplacé, transformé ou éliminé. Parmi ces différentes altérations, on citera [19] :

I.5.1. La mobilité

La mobilité est la tendance des produits à s'étendre dans d'autres compartiments de l'environnement depuis l'endroit où ils ont été appliqués ou utilisés pour la première fois[20].

En règle générale, les substances ont la capacité de contaminer des surfaces importantes du lieu où elles sont rejetées, mais passent d'un milieu à l'autre. Ainsi, des polluants du sol peuvent se retrouver facilement dans l'air ou dans l'eau. Les voies de dispersion des contaminants sont multiples ; on distingue principalement la propagation dans les eaux de surface et les eaux souterraines ainsi que dans l'air. Le transport et la dispersion des hydrocarbures à partir du sol se font par les végétaux, la faune, la lixiviation, le lessivage, le ruissellement et la volatilisation[21].

Le devenir dans le sol et les possibilités d'atteindre les nappes phréatiques ou les eaux de surface dépendent du régime des précipitations, de la nature du sol... Les polluants capables de migrer par ruissellement sont présents dans le premier centimètre de sol. Plus la solubilité dans l'eau d'un hydrocarbure est élevée, plus il est susceptible de se déplacer d'un compartiment de l'environnement à un autre[22].

I.5.2. La rétention

Elle peut être physique ou chimique mettant en jeu des liaisons très énergétiques qui peuvent rendre le phénomène irréversible.

La sorption physique est un phénomène réversible et présente le risque de libérer une partie des substances piégées. Une partie des hydrocarbures peut s'adsorber dans la matrice du sol. La sorption est influencée par la solubilité du polluant, sa structure moléculaire, les propriétés du sol. La présence d'argile et de matière organique favorise la rétention des polluants organiques dans un sol. De façon générale, plus la taille de la molécule est importante et plus grande est son hydrophobicité et plus son adsorption sur la matrice solide sera importante[23]. En effet, Selon Saada (2005)[24], plus le nombre d'atomes de carbone est élevé, plus la solubilité, la volatilité et la biodégradation sont faibles et l'adsorption importante. Le taux d'humidité est inversement proportionnel au phénomène d'adsorption[22].

Les hydrocarbures aromatiques dont le nombre de cycles est supérieur à 3, sont très hydrophobes et peu solubles et ont tendance à se lier à la phase solide [23].

I.6 Transformation des hydrocarbures

Il peut s'agir d'un phénomène biologique, lorsqu'elle fait intervenir la matière vivante, ou non biologique tel que l'hydrolyse, l'oxydations et les réactions photochimiques[25].

I.6.1. Transformation abiotique

Elle regroupe toutes les réactions de réduction et d'oxydation se déroulant dans le sol qui conduisent à l'altération du polluant. Il s'agit des processus de dégradation physiques et chimiques y compris la volatilisation [19].

➤ La volatilisation

C'est le passage d'une substance à l'état gazeux. Elle dépend de la pression de vapeur, de la densité des vapeurs de chaque composé et des propriétés du sol.

Certains constituants peuvent passer du sol à l'atmosphère. Ce phénomène est plus compliqué dans le sol que lorsque les hydrocarbures se trouvent à la surface de l'eau. Ce phénomène dépend du type d'hydrocarbure et du nombre d'atomes de carbone, ainsi que du taux d'humidité du sol. Plus celui-ci est élevé, moins la volatilisation sera importante. Le toluène et le xylène, par exemple, présentent une densité de vapeur supérieure à celle de l'air, ce qui empêche la montée des vapeurs donc les pertes vers l'atmosphère. Le n-nonane et le n-décane, par contre, ont une densité de vapeur inférieure à celle de l'air ce qui favorise leur volatilisation[22].

Il faut noter que la volatilisation est un mécanisme de transformation du polluant qui ne conduit pas à sa destruction.

➤ La photolyse

C'est un phénomène d'oxydation des substances sous l'action de la lumière. Il n'a lieu qu'en surface du sol ou de l'eau. Elle provoque des pertes de chaînes aliphatiques[19].

➤ Les réactions d'oxydoréduction abiotique

Elles peuvent avoir lieu dans les sols ou dans l'eau selon la nature du polluant et les conditions redox du milieu. Il est possible de favoriser l'atténuation naturelle ou, au contraire, d'augmenter la mobilité ou la toxicité du polluant [26].

I.6.2. Transformation biotique

Les hydrocarbures dans le sol sont principalement dégradés par voie microbienne. La biodégradation peut être définie comme étant l'ensemble des mécanismes de transformation d'un contaminant en sous-produits par l'action des microorganismes. Ce processus est destructif, ce qui est particulièrement intéressant, à condition que les métabolites aient une toxicité moindre. Le processus se développe selon une réaction en chaîne, où les composés carbonés sont transformés, par cassures successives en molécules de moins en moins complexes, jusqu'à l'obtention de sous-produits simples, généralement le CO₂ et le H₂O [27]. En conditions oxydantes on parle de transformation aérobie, en conditions réductrices on parle d'anaérobie. La biodégradation des hydrocarbures est influencée par plusieurs facteurs dont les principaux sont la texture du sol, ses caractéristiques biologiques, sa structure, la concentration et les caractéristiques physico-chimiques des polluants ainsi que les paramètres environnementaux [25].

➤ La température

La température peut avoir un effet marqué sur la dégradation des hydrocarbures. En effet, la température influence l'état physique des hydrocarbures, ainsi que la composition et l'activité de la communauté microbienne qui se reflète sur le taux de dégradation des hydrocarbures [28]. La température optimale pour la biodégradation est située entre 20 et 30°C, la disparition de différents hydrocarbures dans des sols différents était maximale à 27°C. Toutefois, des auteurs ont rapporté que la biodégradation était possible à de basses températures, même inférieures à zéro [28]. La solubilité est plus importante lorsque la température est élevée[29].

➤ Le pH

Le pH favorable pour la biodégradation est un pH proche de la neutralité[30]. Rivière (1998)[27] rapporte que le pH optimal est situé entre 5.5 et 8.5. Le pH affecte la solubilité, la mobilité des hydrocarbures du sol et par conséquent, leur biodisponibilité.

➤ **L'humidité**

L'humidité du sol est un facteur qui influe sur la disponibilité des nutriments, sur le transfert du contaminant dans le sol, sur la dissolution et l'hydrolyse de celui-ci et sur l'activité des microorganismes et donc sur la biodégradation des hydrocarbures [22].

L'humidité optimale pour la dégradation des hydrocarbures varie selon la nature du sol. Globalement, une humidité comprise entre 50 et 90% est favorable pour l'activité microbienne du sol [31].

➤ **Les nutriments**

La disponibilité des éléments nutritifs influe sur la population microbienne présente dans le sol. Les nutriments nécessaires pour la croissance des cellules sont N, P, K.

L'azote et le phosphore sont les nutriments les plus déficients dans les environnements contaminés par les hydrocarbures [29]. En été, lorsque la température n'est pas un facteur limitant, la limitation majeure de la biodégradation des hydrocarbures dans le sol est la disponibilité des nutriments [28],[30].

➤ **L'oxygène**

L'importance de l'oxygène pour la dégradation des hydrocarbures est indiquée par le fait que le chemin majeur de dégradation des hydrocarbures implique des oxygénases et de l'oxygène moléculaire. Ainsi, la dégradation des hydrocarbures dépend de la disponibilité de l'oxygène ; le taux de biodégradation diminue lorsque la quantité d'oxygène diminue. Dans ces conditions, les hydrocarbures peuvent subir une dégradation anaérobie lente et les hydrocarbures persistent ainsi dans l'environnement. Les taux de dégradation anaérobie des hydrocarbures dans la nature sont négligeables[28].

➤ **La texture du sol**

Elle influe sur les phénomènes de sorption des hydrocarbures en fonction du taux de matière organique et des minéraux argileux et sur le transfert du contaminant dans le milieu [22]. Selon Amellal (2001) [34], la texture du sol n'affecte pas de façon importante les concentrations adsorbées ou en solution des HAP relativement mobiles. Inversement, le

contenu en matière organique influence très grandement la distribution des HAP entre les phases liquide et solide, et ainsi leur migration dans le sol.

➤ **La nature et la concentration des hydrocarbures**

La dégradation de ces substrats est plus ou moins facile suivant leur composition chimique, leur consistance, leur solubilité, leur toxicité et leur concentration dans le sol [35]. D'une façon générale, la biodégradation des hydrocarbures aliphatiques est d'autant plus faible que la chaîne est longue et ramifiée. Celle des hydrocarbures aromatiques est significative lorsqu'ils ne contiennent pas plus de deux cycles [22].

La biodégradation est proportionnelle à la solubilité et est inversement proportionnelle à l'adsorption.

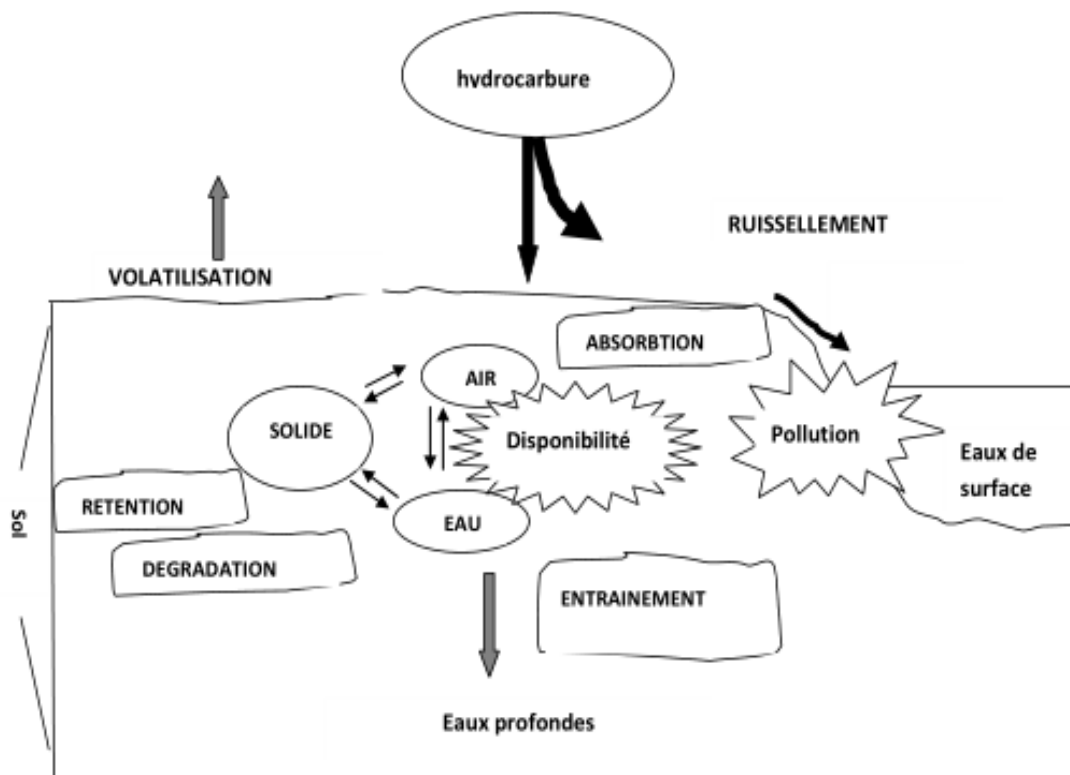


Figure I-1 : Différentes altérations des hydrocarbures dans le sol[14].

Chapitre II : TECHNIQUES DE TRAITEMENT

II.1 Introduction :

Les techniques de traitement des sols pollués se développent rapidement. Elles sont souvent complexes et représentent un coût non productif pour l'entreprise propriétaire du site. Le traitement d'un site implique presque toujours la mise en œuvre de plusieurs techniques et procédés, simultanément ou successivement[22].

La pollution par les hydrocarbures, qu'elle soit chronique ou accidentelle, pose d'importants problèmes d'élimination. Il existe de nombreux moyens de traitement :

- Les traitements physico-chimiques : le confinement (cas de fortes concentrations en polluant), le lavage à l'eau ou l'extraction par solvant (principalement sur les matériaux grossiers), l'oxydation chimique.
- Les traitements thermiques : l'incinération et la vitrification.
- Les traitements biologiques : l'utilisation de la microflore autochtone ou de micro-organismes allochtones.

Tous ces types de traitement peuvent être mis en œuvre soit in situ. A chaque technique de traitement correspond un seuil susceptible d'être atteint. Les traitements biologiques nécessitent des traitements au laboratoire pour déterminer ce seuil[26].

II.2 Méthodes physico-chimiques

II.2.1. Lavage

La récupération de la phase résiduelle d'un polluant piégé dans la matrice du sol se fait par un simple lavage de la terre polluée. Le lavage des sols se pratique principalement sur les matériaux grossiers[26].

II.2.2. Venting

C'est une technique très utilisée, pour sa grande efficacité et son coût relativement faible, pour l'extraction de polluants volatils contenus dans un sol. Elle est appliquée in situ pour traiter la partie non saturée du sol. Le principe consiste à envoyer dans le sol un flux d'air et à pomper au sein de la zone contaminée l'air chargé de gaz polluants [25].

II.2.3. Stabilisation

C'est une technique qui permet de piéger les polluants à l'intérieur d'une matrice et de réduire leur potentiel de relargage dans le milieu naturel. leur potentiel de relargage dans le milieu naturel est neutralisé. Il s'agit de transformer un produit relativement soluble en un

composé non soluble en le mélangeant à différents adjuvants pour en faire un matériau composite peu perméable et non réactif. Elle peut se faire par liants minéraux ou organiques ou par vitrification. Les polluants ainsi traités ne sont pas détruits mais leur impact potentiel sur l'environnement est fortement diminué [25].

II.2.4. l'extraction

Il s'agit de mobiliser le polluant par une solution et de le transférer à l'extérieur du milieu pollué. Cette technique peut être appliquée in situ en aspergeant le sol, en fonction du type de polluant, par une solution (eau pure, acides-bases, solvants, tensioactifs) qui s'infiltré et mobilise le polluant avant d'être pompée. Les surfactants sont utilisés pour les produits naturellement hydrophobes car leur fonction première est de favoriser la cassure des grosses molécules organiques [38].

II.2.5. Réactions chimiques

Le principe consiste à provoquer la réaction des polluants avec certains réactifs qui généreront des composés moins toxiques et éventuellement avec une mobilité différente. Cette technique, habituellement appliquée sur site, est généralement réservée aux composés organiques peu volatils et difficilement biodégradables (solvants chlorés, HAP, pesticides...)[26].

Il existe trois types de réactions : l'oxydation utilisant l'ozone ou l'eau oxygénée, la réduction par des métaux en poudre et la déchloration qui vise à transformer les molécules chlorées en molécules moins chlorées, donc moins toxiques[25].

II.3 Méthodes thermiques

Leur principe consiste à chauffer le matériel contaminé pour en extraire les polluants et les détruire dans la majorité des cas. Différentes techniques sont appliquées :

II.3.1. Incinération

C'est une technique très ancienne qui s'adapte à tous les types de déchets et toutes les familles de polluants. L'incinération est réalisée en deux étapes : la volatilisation à une

température de 400°C et la destruction à plus de 1000°C. A cette température, tous les polluants présents sont volatilisés et le sol sera remis en place après refroidissement [40].

II.3.2. Désorption thermique

C'est une technique appliquée pour les composés volatils ou semi-volatils avec à une température de chauffe de 250 à 450 °C, représente une option intéressante moins lourde à mettre en place que l'incinération [38].

II.3.3. Pyrolyse

C'est le chauffage du matériau pollué en l'absence d'oxygène à une température de quelques centaines de degrés (450 à 600°C). La pyrolyse provoque le « cracking » des molécules organiques en composés simples tels que le méthane. Elle convient aux sols riches en matières organiques et aux déchets[38].

II.3.4. Vitrification

Ce procédé consiste à transformer par élévation de la température un sol contaminé en place en un matériau fondu inerte. Le sol est chauffé par des électrodes à une température de l'ordre de 2000°C et il est transformé par pyrolyse en un verre silicaté où tous les composés présents sont fondus ou vaporisés[25].

II.4 Méthodes biologiques

Les traitements biologiques consistent à utiliser des micro-organismes pour dégrader les polluants organiques. Les champignons, les bactéries, les actinomycètes et les algues sont les principaux micro-organismes des sols. En général, sous leur action, les polluants organiques sont transformés en molécules de moins en moins polluantes (en termes de persistance et de toxicité). Les procédés biologiques de dépollution visent donc à augmenter les capacités de dégradation des micro-organismes des sols pour accélérer les phénomènes naturels, afin de ramener les quantités de polluant extractibles en dessous des normes établies [26].

Le traitement biologique ne génère pas de déchets à stocker. D'autre part, tous les polluants organiques sont biotransformables sous certaines conditions, mais à plus ou moins long

terme[41]. Lorsqu'ils sont applicables, les procédés biologiques peuvent traiter une large gamme de polluants organiques et autres. Les groupes de composés qui sont de bonnes cibles sont :

- Composés pétroliers tels que le gasoil, le fuel, essence et kérosène.
- Produits et résidus organiques de l'industrie ;
- Composés plus complexes de type aromatique ;
- Nitrates, sulfates, pesticides.

II.4.1. Bioremédiation

La bioremédiation consiste à exploiter cette capacité naturelle des microorganismes à dégrader les substances organiques dangereuses en la stimulant et l'optimisant. C'est une technique de choix en raison de sa simplicité, son efficacité, son faible coût, la possibilité d'être couplée à d'autres méthodes de traitement pour une destruction complète des polluants [[12].

Il existe plusieurs types de bioremédiation :

➤ Atténuation naturelle

Elle repose sur le développement naturel des bactéries présentes dans le sol. Cette approche est passive et le processus de biodégradation dépend uniquement des conditions naturelles du site. Une diminution significative des teneurs en polluants est alors incertaine et ne peut être envisagée que sur un très long terme [24]. Des études s'accordent pour estimer que l'atténuation naturelle est lente, avec un temps de demi-vie d'au moins deux ans selon Vandecasteele et al. (2001) [11] et un rendement d'élimination de 1,7% selon Li et coll. (2000).

➤ Biostimulation

La biostimulation consiste à l'accélération des phénomènes biologiques de dégradation en apportant au sol des éléments nutritifs, généralement l'azote et le phosphore, ou d'autres substances augmentant le potentiel de biodégradation des sols[36].

➤ Bioaugmentation

La bioaugmentation est une méthode de traitement in-situ, qui consiste à ensemercer des souches spécifiques de microorganismes exogènes dans le sol afin d'optimiser l'activité microbienne indigène responsable de la biodégradation des polluants organiques [12].

Rosenberg et al. (1996) [44] montrent que l'injection d'une culture de bactéries tels que : *A. Calcoaceticus*, *Acinetobacter* et *Pseudomonas* augmente l'élimination des hydrocarbures à 45% comparé à 8% sans ajout de bactéries.

Yerushalmi et al. (2003) [45] ont mis en évidence une résistance particulière à la biodégradation des hydrocarbures totaux de pétrole (TPH), en dépit d'une capacité élevée pour la minéralisation des hydrocarbures aromatiques. La biostimulation n'a pas amélioré le rendement d'élimination des hydrocarbures de pétrole, alors que la bioaugmentation du sol avec une culture adaptée a augmenté l'efficacité d'enlèvement des hydrocarbures qui est passée de 20,4% à 49,2%

Remarque : La bioremédiation inclut les applications in situ ou les applications ex situ

II.4.2. Les traitements in situ

Le traitement in situ se fait sans excavation du sol avec possibilité de pompage des eaux souterraines, c'est un moyen plus économique et moins perturbateur, il dérange peu les activités en cours sur les lieux contaminés, les risques d'exposition ou contaminants sont limités aux minimum et inopérant dans des conditions défavorables. C'est un traitement assez long et coûteux [36].

➤ Biosparging et bioventing

Il s'agit de techniques qui allient deux principes de décontamination ; la biodégradation et la ventilation [40]. La première consiste en l'injection d'air dans la zone saturée en dessous du niveau de la nappe d'eau souterraine à traiter en utilisant des puits verticaux ou horizontaux. Le rendement de ce procédé peut atteindre 99% [43].

La deuxième est un procédé permettant d'aérer la zone insaturée afin que les microorganismes indigènes du sol puissent mieux respirer et dégrader les polluants [43]. Ainsi, le bioventing permet de stimuler la biodégradation aérobie de certains contaminants.

Ce traitement permet d'atteindre des rendements d'élimination de 90% selon la nature des polluants [43]. Ce procédé est particulièrement efficace pour le traitement des polluants

volatils résiduels, des huiles, des lubrifiants et du gasoil. Les temps de biorestauration peuvent s'étaler sur plusieurs mois et même dans certains cas sur deux à trois ans [40].

➤ **Phytoremédiation**

Elle regroupe toutes les techniques qui utilisent les végétaux épurateurs du milieu. Les familles de polluants concernées sont d'abord les métaux lourds et les hydrocarbures [44].

Elle permet l'accélération des phénomènes naturels de biodégradation. Les racines interviennent directement ou indirectement en stimulant la croissance et l'activité des microorganismes [44]. Duchaufour (1991), Wilste (1998) et Banks et al. (1999) [19] préconisent l'utilisation de légumineuses, ou de plantes fourragères pérennes.

Les végétaux peuvent agir par différents processus : la rhizofiltration, la phytoextraction et la phytostabilisation adaptées aux métaux lourds, la phytotransformation et la phytostimulation applicables aux polluants organiques [44].

II.4.3. Les traitements ex situ

Les traitements ex situ incluent les opérations de traitement sur le site même ou en dehors du site contaminé après excavation du sol à dépolluer. Les applications ex situ sont en général plus efficaces du fait du contact intime entre les microorganismes et les polluants comparées aux applications in situ. Elles nécessitent toutefois des opérations d'homogénéisation, de broyage et de tamisage du sol excavé [37].

➤ **Biopiles ou biotertres**

C'est une technique utilisée lorsque le sol pollué contient une fraction de contaminants volatils non négligeable. Elle nécessite une mise en tas du sol qui sera recouvert d'une membrane imperméable. Le matériau à traiter est étalé sur une surface imperméable légèrement en pente. A la base du tas, une tuyauterie est installée permettant l'aération du matériau et au sommet, un dispositif d'aspersion servira à l'humidifier. Des rigoles permettent de récupérer l'eau sortant du tas et à laquelle on ajoute les nutriments et les microorganismes nécessaires. Les gaz sont aspirés et traités avant d'être libérés dans l'atmosphère.[32]

➤ **Bioréacteur**

Son principe consiste à réaliser la biodégradation du polluant dans un contenant installé sur le site en ajoutant au matériel à traiter les ingrédients nécessaires à la réaction [42].

Le bioréacteur permet de gérer précisément le processus de biodégradation par le contrôle du pH, de la température, de l'humidité et des teneurs en nutriments [43].

Les conditions optimales peuvent être rapidement atteintes, d'où les bons rendements opérationnels de la méthode. En fonction du polluant on peut ajouter des microorganismes adaptés pour le traitement qu'il s'agisse de souches autochtones ou allochtones[42].

Pour les sols ou les déchets, cette technique est particulièrement adaptée si on est en présence de fortes teneurs en polluants organiques [42].

Chapitre III : TENSIOACTIFS

III.1 Introduction

Les tensioactifs ou surfactants ou agents de surface sont utilisés à des fins multiples. Ils ne servent pas seulement pour le lavage ou pour le nettoyage, mais également pour l'élaboration de textiles, de produits cosmétiques ou alimentaire, de matières plastiques, de peintures et de vernis pour l'élaboration de matériaux pour l'obtention de pesticides et pour l'extraction du pétrole [45].

Ce sont des molécules amphiphiles possédant une double affinité, composés d'une partie hydrophile (miscible dans l'eau) polaire et d'une partie hydrophobe (miscible dans l'huile) apolaire [46].

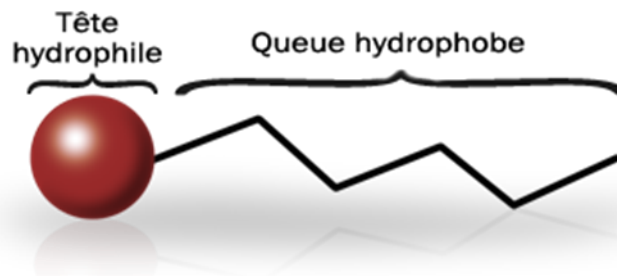


Figure III-1 : Schématisation d'un agent tensioactif

III.2 Classification

Il existe différentes classifications possibles des tensioactifs. Ils peuvent être classés en fonction de [46] :

- La longueur de la partie lipophile qui permet de classer les tensioactifs en agents mouillants (C_8-C_{10}), détergents ($C_{12}-C_{16}$), émulsionnants ou adoucissants ($C_{18}-C_{22}$).
- Leur origine, naturelle ou synthétique.
- La nature de la tête polaire (anionique, cationique, amphotère ou non ionique).

Les agents de surface se classent en quatre groupes distincts, suivant la nature du ou des groupements fonctionnels hydrophiles qu'ils supportent, et de l'ion qu'ils développent en milieu aqueux [46].

III.2.1. Anioniques

Avec une tête polaire chargée négativement en milieu aqueux, ils ont une tendance hydrophile plus marquée. Ce sont des sels d'acides carboxyliques de formule $R-COO^-M^+$,

avec « R » la longueur de la chaîne hydrocarbonée et « M » un métal alcalin ou une base organique [46].

III.2.2. Cationiques

Avec une tête polaire chargée positivement en solution aqueuse, ce sont souvent des sels d'ammonium quaternaires qui ont des propriétés bactériostatiques et émulsionnantes [46].

III.2.3. Zwitterioniques ou amphotères

La partie hydrophile comporte au moins une charge positive et une charge négative contenant à la fois des groupements acides et basiques. A pH basique ils se comportent comme des tensioactifs anioniques et à pH acide comme des tensioactifs cationiques et se neutralisent au pH isoélectrique, (phospholipides et lécithines) [46].

III.3.4. Non ioniques

Sans aucune charge dans l'eau, ils ne s'ionisent pas, et sont reconnus par leurs pouvoirs moussant et émulsifiant tels les composés polyéthoxylés[47].

III.3.5. Tensioactifs naturels (biosurfactants)

Un tensioactif naturel est issu de ressources naturelles (animale ou végétale). n'introduisant pas de pollution et généralement présents en faibles quantités [46].

Les biosurfactants sont préférés aux surfactants synthétiques [49] par le fait qu'ils présentent une grande diversité structurale, ce qui élargit leurs domaines d'application et leur biodégradabilité. Les biosurfactants sont également plus économiques[49] et moins sensibles aux variations de températures, de pH et de salinité [50].

III.3 Propriétés

III.3.1. Adsorption

L'adsorption du tensioactif est un phénomène spontané qui produit une diminution de la tension interfaciale entre les deux phases considérées selon la loi de Gibbs[51]. Quand une molécule d'un tensioactif se place de façon orientée à une interface eau-huile on dit qu'elle s'adsorbe[52].

Le phénomène d'adsorption apparaît aux interfaces liquide-liquide (eau-hydrocarbure ou huile), liquide-solide (eau-surface apolaire, huile-surface polaire) et aux interfaces liquide-gaz (eau-air). La diminution de la tension interfaciale est fonction de la concentration en tensioactif à l'interface (excès superficiel) et donc de l'aire occupée par le tensioactif à l'interface. Lorsque l'interface est saturée, la tension interfaciale est minimale et constante[51].

III.3.2. Concentration micellaire critique (CMC)

La concentration critique micellaire (CCM) est, par définition, la concentration en solution d'un agent de surface au-dessus de laquelle, une partie des molécules dispersées au sein de la solution se rassemblent sous forme de micelles[46].

La CMC dépend de la nature chimique du tensioactif (longueur de la chaîne lipophile, nature de la tête polaire) et également de la concentration en électrolytes ou la température[53]. Pour une même classe de tensioactifs, la valeur de la CMC diminue lorsque le caractère hydrophobe augmente (augmentation du nombre d'atomes de carbone)[46].

La concentration micellaire critique est atteinte lorsque les tensioactifs ne peuvent plus se placer à la surface du liquide car la monocouche de tensioactifs est déjà complète, et qu'ils commencent à s'organiser sous forme de micelle dans la solution aqueuse[46].

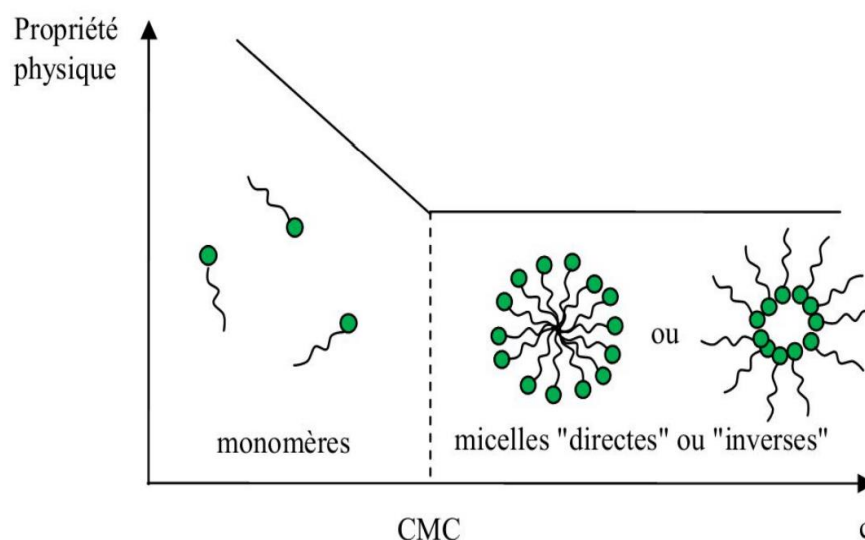


Figure III-2 : Evolution du comportement de tensioactifs en solution [54].

III.4.3. HLB (Hydrophilic–lipophilic balance)

La balance hydrophile-lipophile ou Hydrophilic-lipophilic balance (HLB) d'un émulsifiant est l'expression directe de son équilibre hydrophile-lipophile, c'est-à-dire le rapport qui existe entre la proportion des groupements hydrophiles ayant une affinité pour l'eau et la longueur de l'enchaînement lipophile ayant une affinité pour l'huile [46].

La valeur HLB est généralement sur une échelle de 0 à 20 (figure III.4). De faibles valeurs HLB indiquent une affinité élevée pour l'huile tandis que des valeurs HLB élevées indiquent une solubilité dans l'eau élevée [55].

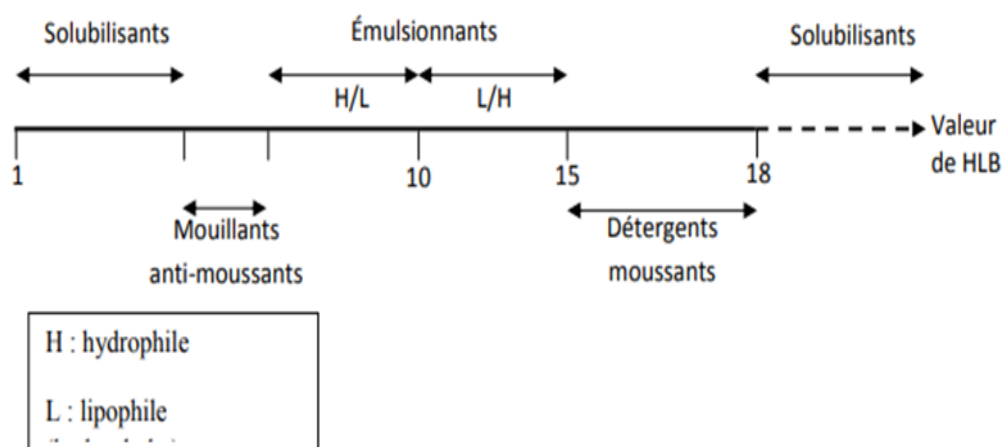


Figure III-3 : Classification des tensioactifs selon leur HLB[46].

III.4 Les tensioactifs dans la remédiation des sols

La présence de composés organiques hydrophobes (HOC) dans le sol et leur forte sorption dans la matrice solide est un facteur limitant des techniques de bioremédiation. Les tensioactifs sont capables de solubiliser les HOC du sol, améliorant ainsi leurs biodisponibilité et de fait l'efficacité du traitement [56]. En raison de leur tendance à s'adsorber sur l'interface Sol-Phase aqueuse, les tensioactifs sont utilisés dans la dépollution des sols contaminés par les hydrocarbures [57].

Soeder et coll, (1996) [58] ont étudié l'influence de deux surfactants phylogéniques, la saponine de quillaya et la lécithine de soja, sur la biodégradation des HAP. Ils ont découvert que des concentrations élevées de tensioactifs phylogéniques solubilisaient efficacement le phénanthrène et le fluoranthène.

Généralement, les surfactants anioniques et non ioniques sont utilisés pour le traitement des sols contaminés par les hydrocarbures, car ils ont une faible adsorption. Contrairement aux tensioactifs cationiques qui sont déconseillés à cause de leur forte adsorption sur les argiles[59],[60]. Le Tween 80 est parmi les tensioactifs qui a gagnés un intérêt particulier en raison de son faible coût, sa faible polarité, sa faible toxicité et une capacité de solubilisation élevée [56].

La solubilisation et l'abaissement de la tension superficielle et de l'interface sont les principaux mécanismes pour faciliter le transport des HC adsorbés sur la phase solide à la phase aqueuse. Le groupe hydrophile de Tween 80 est susceptible d'entrer dans l'eau et son groupe lipophile a tendance à se combiner avec les polluants. Afin d'améliorer le rendement d'élimination des HOC, cette technologie peut être couplée avec un autre processus de traitement de sol comme l'oxydation chimique, la phytoremédiation et la biodégradation [56].

Comme l'ont constaté Grasso (2001) [61], seule une quantité négligeable de HAP était désorbée d'un sol pollué sujet à une pollution réel lorsque la concentration de Tween 80 était inférieure ou proche de la CMC. La CMC du Tween 80 dans l'eau pure est d'environ 13,0 mg/L, mais en raison de l'absorption par le sol et parfois l'utilisation préférentielle du Tween 80 par les dégradateurs comme nutriment [56], 1 à 10 g/L de Tween 80 sont généralement appliqués pour obtenir une élimination relativement élevée des HOC [62].

L'usage de surfactants chimiques peut toutefois occasionner des problèmes du fait de leur toxicité et leur non dégradabilité. C'est pourquoi, ils tendent à être remplacés par des surfactants biologiques.

Chapitre IV : OXYDANTS CHIMIQUES

IV.1 Introduction

L'oxydation convertit chimiquement les contaminants dangereux en composés non dangereux ou moins toxiques qui sont plus stables, elle est utilisée dans plusieurs secteurs : l'industrie du papier, la désinfection...

IV.2 Définition

Un agent oxydant est une espèce chimique qui a tendance à oxyder d'autres substances, c'est-à-dire à provoquer une augmentation de l'état d'oxydation de la substance en lui faisant perdre des électrons. Des exemples communs d'agents oxydants comprennent les halogènes (tels que le chlore et le fluor), l'oxygène, le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) [63].

IV.3 Les oxydants chimiques dans le traitement de sols pollués par les hydrocarbures

L'oxydation chimique est une technologie d'assainissement utilisée avec succès pour la décontamination des sols pollués par les hydrocarbures, elle est proposée soit pour transformer les polluants organiques en composés moins toxiques qui pourront par la suite subir un traitement biologique, soit pour minéraliser totalement ces polluants en utilisant des agents oxydants[67].

L'application de l'oxydation chimique ex situ implique le mélange d'un agent oxydant avec un sol contaminé et / ou une eau souterraine polluée [68] . Les agents oxydants sont les agents classiques utilisés pour l'épuration des eaux usées (pour le traitement des contaminants organiques), à savoir le peroxyde d'hydrogène, l'hypochlorite, le dioxyde de chlore, le permanganate de potassium et l'ozone[68].

Belhachemi et Biala, (2016) [69] ont étudié la faisabilité d'un traitement par oxydation chimique d'un sol pollué par des produits pétroliers (3%), ils ont utilisé comme agent oxydant : le permanganate de potassium et le persulfate de sodium à différentes doses. Les meilleurs résultats sont obtenus dans le cas de l'oxydation par le permanganate avec un taux maximal de dégradation de 96% des hydrocarbures.

L'oxydation chimique est compatible avec l'atténuation naturelle surveillée après traitement et peut même améliorer la biodégradation aérobie et anaérobie des hydrocarbures résiduels.

En comparaison avec d'autres procédés de valorisation [68], l'aspect le plus bénéfique lié à l'utilisation de cette technologie est constitué par la brièveté du temps nécessaire à l'application. Cependant, le coût du traitement ex situ est plus élevé que dans le cas du procédé in situ en raison des coûts supplémentaires liés à l'excavation[68].

L'oxydation chimique in situ, qui est une technique utilisée pour remédier les sols et les eaux souterraines contaminés en utilisant des agents chimiques capables d'oxyder les contaminants organiques. Les oxydants utilisés sont facilement disponibles, et le temps de traitement est généralement mesuré en mois (ou même des jours) [61], plutôt que des années, ce qui rend le processus économiquement faisable[61]. Lorsque des oxydants sont ajoutés au sol contaminé et les eaux souterraines, une réaction chimique se produit qui détruit les contaminants et produit des sous-produits inoffensifs. Les oxydants chimiques sont généralement injectés sous terre en les pompant dans les puits (Figure VI-1) [61]. L'injection peut être réalisée en une seule fois, ou de façon répétée, voire par recirculation d'un flux d'eau. Les quantités injectées dépendent de la quantité estimée de polluant mais aussi de la demande naturelle en oxydant, variable selon les sites. Les polluants peuvent être totalement dégradés (minéralisation) dans ce cas il n'y a pas de sous-produits, ou partiellement dégradés en sous-produits plus biodégradables que les polluants initiaux.

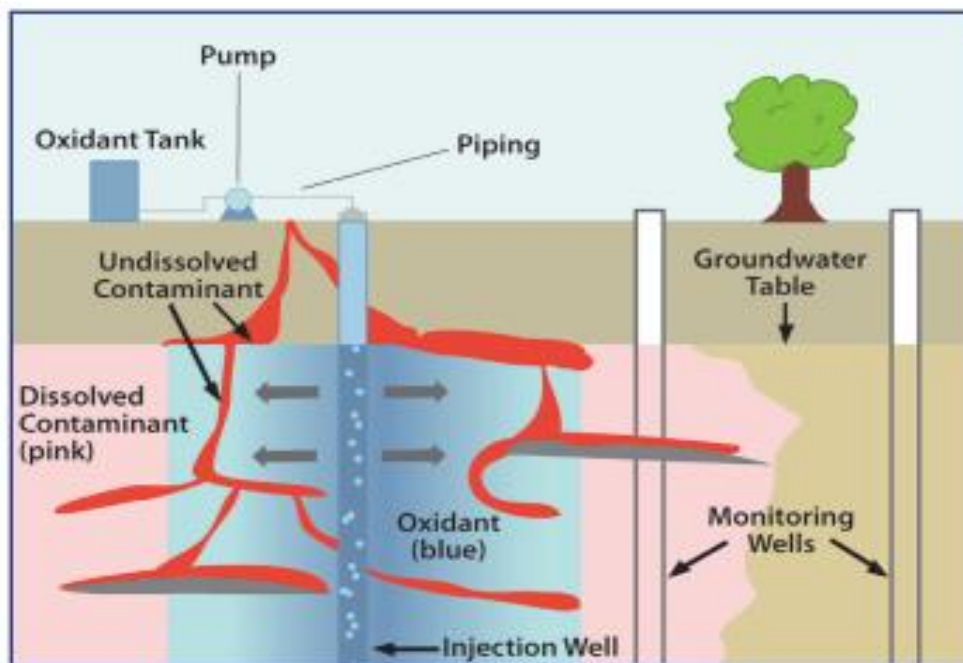


Figure IV-1 : Principe de l'oxydation chimique in situ[61].

Chapitre V : TRAVAUX ANTERIEURS

V.1 Travaux antérieurs

Dans ce chapitre, nous présenterons quelques travaux antérieurs parlant sur la bioremédiation des sols contaminés par les hydrocarbures en générale et particulièrement ceux utilisant la biostimulation, les tensioactifs et les oxydants chimiques.

Afin de comparer l'efficacité de cinq techniques de remédiation d'un sol agricole contaminé par du pétrole brut du Gujarat du Sud, en Inde à savoir un traitement abiotique, une atténuation naturelle, une bioaugmentation, une biostimulation et les deux simultanément. Varjania et al. (2019) ont mené une étude en microcosmes afin de subir les différents traitements cités. L'application concomitante de bioaugmentation et de biostimulation a enregistré une dégradation des hydrocarbures de 95% en 45 jours de traitement.

Une étude menée par Andreolli et al. (2015) pour le traitement d'un sol prélevé d'une zone forestière touchée par les incendies de forêt dans le nord de l'Italie par bioaugmentation (*Trichoderma* sp. Mycélium) et biostimulation a montré que les meilleurs taux d'élimination des hydrocarbures 70% sont obtenus par biostimulation, alors que seulement 55% des hydrocarbures ont été éliminés dans le cas de la bioaugmentation.

Le traitement à l'échelle pilote d'un sol pollué par le diesel (2%) par oxydation fenton suivi de la biostimulation au bout du 14^{ème} jour à l'aide d'un agent fertilisant NPK, a été réalisé par couplé à une oxydation Fenton a été réalisé par Silva-Castro et al. (2013). Les résultats de cette étude ont montré que l'atténuation naturelle a par l'élimination des TPH de 49% dans la couche de surface, 23% dans la couche vadose et 4% dans la couche saturée, tandis que les taux d'élimination des TPH dans le cas du traitement par couplage Fenton-Biostimulation étaient 58%, 57% et 32% respectivement. On constate que la biostimulation, en tant qu'une étape de post-traitement dans l'oxydation chimique, est une solution efficace pour assainir les sites pollués par les hydrocarbures.

SINGER et al. (2000) ont réalisés une étude sur l'influence de l'ajout d'un surfactant (trioléate de sorbitan) sur la bioremédiation d'un sol contaminé par les polychlorobiphényles (PCB) 100g/Kg du sol par bioaugmentation avec l'ajout de deux espèces bactériennes (*Arthrobacter* sp.B1B par la carvone / *Ralstonia eutrophus* H850 par l'acide salicylique). Le trioléate de sorbitan a été appliqué 34 fois sur une période de 18 semaines et a servi à la fois

de substrat carboné pour l'inoculum et de détergent pour la mobilisation des PCB. La bioaugmentation a entraîné une élimination de 55 à 59% des BPC dans un sol. Cependant, le même traitement sur du sol non inoculé a entraîné une élimination de 30 à 36% des PCB par les bactéries indigènes du sol.

Fava et Di Gioia et al. (2001) ont évalué les effets de la lécithine de soja sur la bioremédiation des PCB dans un sol artificiellement contaminé et, dans ce travail ; la lécithine de soja a amélioré la disponibilité des PCB, tandis que la lécithine de soja s'est également avérée être une excellente source de carbone pour les micro-organismes. Des résultats similaires ont été obtenus par Fava et al. (2004) lors de l'étude de l'influence de la lécithine de soja sur la biorestauration d'un sol contaminé par une pollution âgée des HAP.

Usman et al. (2018) ont étudiés l'oxydation chimique à pH neutre par H_2O_2 et $Na_2S_2O_8$ catalysés ou non par le fer (FeII) ou la magnétite pour la dégradation des hydrocarbures pétroliers dans les sédiments contamination. Les meilleurs rendements d'élimination des hydrocarbures, après 7 jours de traitement, de 40% et 70% ont été enregistrés dans le cas des systèmes H_2O_2 /magnétite et $Na_2S_2O_8$ /magnétite respectivement.

PARTIE 2 :
PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre VI : MATERIEL ET METHODES

VI.1 Introduction

Dans cette partie, nous présentons les différents matériels, produits et méthodes d'analyses utilisées pour la caractérisation du sol ainsi que la description du protocole expérimentale utilisé pour le traitement du sol étudié.

VI.2 Sol

Le sol utilisé dans notre étude a été prélevé d'une zone contaminée à l'Est d'Alger, selon la norme AFNORX31100 à une profondeur de 20 cm. Le sol a été transféré au laboratoire, et a été tamisé avec un tamis de 0,8mm et homogénéisé par la méthode de quartage. Le sol a été conservé à une température de 4°C jusqu'à son utilisation et traitement.

VI.3 Caractéristiques physico-chimiques du sol

VI.3.1. Granulométrie

Le diamètre des particules a été déterminé par la méthode de tamisage. Seules les particules de diamètre inférieur à 0,8mm sont prises en considération.

L'opération du tamisage consiste à placer un échantillon représentatif de particules solides dans un appareil de tamisage comportant plusieurs tamis d'ouvertures déterminées. Les particules dont les dimensions sont inférieures à celles des ouvertures traversent le tamis lorsqu'il est mis en vibration, alors que les plus grosses particules sont retenues.

VI.3.2. Masse volumique

La masse volumique du solide est définie comme le rapport de sa masse sur son volume. Elle a été déterminée par la méthode pycnométrique qui consiste à combler les interstices du sol par de l'eau.

La détermination masse volumique du sol consiste à introduire une masse (m_s) connue du sol dans une éprouvette graduée qu'on remplit par la suite avec de l'eau jusqu'à un certain volume.

La masse totale m_t pesée est la somme de la masse du solide, de la masse de l'eau dans les pores et de celles en excès.

$$\rho_s = \frac{m_s}{V_s} = \frac{m_s}{V_T - V_P} \quad \text{avec} \quad V_P = \frac{m_T - m_s - m_{ex}}{\rho_{eau}}$$

soit :

m_t : masse totale avec $m_t = m_s + m_{ex} + m_p$

m_s : masse du solide m_{ex} : masse d'eau en excès

V_p : volume d'eau emprisonné dans les pores

V_s : volume du solide

V_T : volume apparent du solide avec $V_T = V_s + V_p$

ρ_s : masse volumique du solide

m_p : masse de l'eau dans les pores.

$$m_{ex} = \rho_{eau} \times V_{ex}$$

VI.3.3. Humidité

L'humidité du sol est déterminée selon la norme (NF X 31-102). Ce paramètre est mesuré par un séchage à l'étuve à 105°C d'une masse donnée de l'échantillon du sol pendant 24 heures. La valeur de l'humidité résiduelle (Hu) est exprimée en pourcentage de l'échantillon du sol, et calculée selon la loi suivante :

$$Hu (\%) = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100$$

Avec :

- m_0 : masse du sol avant séchage (g).
- m_1 : masse du sol après séchage (g).
- Hu : taux d'humidité (%).

VI.3.4. pH

Le pH du sol est déterminé selon la norme (NF ISO 10 390) comme suit : 5g de sol sont mélangés avec 50 ml d'eau distillée. Après 30 minutes d'agitation, le mélange est laissé pendant 2 heures. La lecture est effectuée à l'aide d'un pH-mètre (HI 2211).

VI.3.5. Hydrocarbures pétroliers totaux(HPT)

Les HPT sont déterminés par gravimétrie, le principe consiste à une double extraction dans un extracteur ultrason à 40°C, en utilisant le dichlorométhane comme solvant d'extraction, le mélange sol/dichlorométhane est filtré et la détermination des HPT se fait par pesée de l'extrait recueilli après évaporation du solvant (dichlorométhane) par un évaporateur rotatif (BUCHI, Swetzerland).

Pour estimer l'efficacité du traitement, nous avons déterminé les rendements d'élimination des hydrocarbures pour chaque dose à partir de la relation suivante :

$$\text{Enlèvement des hydrocarbures (\%)} = \frac{[\text{TPH}]_0 - [\text{TPH}]_f}{[\text{TPH}]_0}$$

Le taux de biodégradabilité est déterminé par la relation suivante :

$$\text{Taux de biodégradabilité (\%)} = \frac{[\text{TPH}]_{\text{abio}} - [\text{TPH}]_{\text{bio}}}{[\text{TPH}]_0}$$

Où :

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

$[\text{TPH}]_f$: concentration des hydrocarbures à l'instant t(g/kg).

$[\text{TPH}]_{\text{abio}}$: concentration des hydrocarbures aux systèmes abiotiques (g/kg).

$[\text{TPH}]_{\text{bio}}$: concentration des hydrocarbures aux systèmes biotiques (g/kg).

VI.3.6. Dosage de CO₂ cumulé

La production de CO₂ est l'un des facteurs qui caractérisent l'activité biologique générale du sol. Pour capter le CO₂ dégagé nous avons utilisé une solution de NaOH (4N). Le dosage du CO₂ est effectué par prélèvement de 5 ml d'échantillon de NaOH en ajoutant 45 ml de l'eau distillée. Le mélange est titré par une solution d'acide chlorhydrique (1N). l'évolution du pH du mélange est suivi à l'aide d'un pH-mètre.

Le nombre de moles de CO₂ est déterminée comme suit :

$$n \text{ CO}_2 (g) = 10 \times C_{\text{HCl}} \times VE_{\text{HCl}} \times 10^{-3}$$

Avec :

- n_{CO_2} Le nombre de moles de CO_2 produite (g).
- 10 : le facteur de dilution.
- C_{HCl} : 1 mol/l.
- VE_{HCl} : volume équivalent de HCl (ml).

VI.3.7. Carbone organique total

Le carbone organique total est déterminé selon la méthode du centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (MA. 405 – C 1.1). La détermination du carbone organique du sol se fait par oxydation à chaud avec une solution de bichromate de potassium en milieu sulfurique (source de chaleur). La quantité de bichromate doit être en excès par rapport à la quantité nécessaire à l'oxydation du carbone organique du sol. L'excès de bichromate de potassium qui n'a pas réagi est ensuite titré par une solution de sulfate ferreux en présence de ferroïne (annexe 1).

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

$$C = \frac{(A - B) \times 10 \times 0.004 \times 100}{P \times A}$$

Où

- C : concentration de carbone organique (% C);
- A : volume de sulfate ferreux utilisé pour le témoin (ml);
- B : volume de sulfate ferreux utilisé pour l'échantillon (ml);
- 10 : volume de bichromate ajouté initialement;
- 0,004 : nombre de g de C par ml de bichromate;
- P : poids de l'échantillon titré exprimé sur base sèche (g);
- 100 : facteur pour obtenir un pourcentage

VI.4 Les nutriments

Les nutriments présents dans le sol sont dosés par des méthodes colorimétriques suite à des réactions chimiques entre chaque élément et un réactif adéquat ajouté. La lecture de l'échantillon est effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre UV. Les éléments chimiques dosés au cours de notre étude sont : l'azote ammoniacal, les nitrites et le phosphore. La solution de sol a été préparée en mettant 15g du sol dans 150ml d'eau distillée pour chaque dosage.

VI.4.1. Nitrites

Selon la norme (ISO 677-NF EN 26777), les nitrites sont dosés par la méthode de réactif de Zambelli. L'acide sulfamilique en milieu chlorhydrique, en présence d'ion ammonium et de phénol forme avec les ions un complexe coloré en jaune (dosage colorimétrique à la longueur d'onde $\lambda = 435$ nm) dont l'intensité est proportionnelle à la concentration en nitrites (**Annexe**).

VI.4.2. 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 susceptible d'un dosage colorimétrique à la longueur d'onde $\lambda = 420$ nm. L'ajout dans le milieu réactionnel de tartrate double de potassium et de sodium a pour rôle d'éviter la formation d'un trouble dû à l'interférence du calcium et du magnésium présents dans la solution du sol (**annexe**).

VI.4.3. Phosphore

Le phosphore est dosé selon la norme (NF EN 1189). Les ions orthophosphates 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'antimonylphosphomolybdate qui, après réduction par l'acide ascorbique, donne un complexe de molybdène fortement coloré en bleu susceptible d'un dosage colorimétrique à la longueur d'onde $\lambda = 800$ nm (**annexe**).

VI.5 Biomasse

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

Un échantillon de 1g de sol est mis dans un tube contenant 3 mL d'eau physiologique stérile avec l'ajout deux gouttes de surfactant (Tween 80). A partir de cette suspension, on récupère la solution mère et à partir de cette dernière, on prépare une série de dilutions dans des tubes à essai stériles contenant 9mL d'eau physiologique. Il s'agit de prélever 1mL de la solution

mère à l'aide des micropipettes stérile, que l'on transfère dans le premier tube d'eau physiologique pour obtenir une dilution de 10^{-1} . 1mL est ensuite prélevé de ce premier tube pour être transféré dans un deuxième tube pour obtenir une dilution de 10^{-2} , et ainsi de suite jusqu'à la dilution voulue.

A l'aide d'une micropipette stérile, 1mL de chacune des dilutions est prélevé et mis dans une boîte de pétri. 10 à 15mL de gélose nutritive liquéfiée (température à 45°C) sont ensuite coulés dans les boîtes de pétri que l'on étale pour mélanger uniformément (par rotation et mouvement de huit) le milieu nutritif et l'inoculum. Ce dernier a été laissé solidifier la gélose sur une surface à niveau plane. Après une incubation de 24 à 48 heures à 37°C , les colonies développées sont dénombrées. Une moyenne des nombres de germes pour chaque dilution dénombrable est exprimée en unités formant les colonies UFC/g.

VI.6 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé dans notre étude est un système de six colonnes de même dimension, 30cm de hauteur et 6,4 cm de diamètre intérieur contenant trois piquages pour l'échantillonnage du sol au cours du traitement (Figure VI.1).

Les colonnes sont munies de deux parties une chambre calmante en bas de colonne de même diamètre intérieur que la colonne, munie de deux prises d'injection l'une est utilisée pour l'air. Le distributeur d'air est une plaque perforée en acier. La partie supérieure de la colonne est munie de trois sorties dont une est utilisée pour la sortie de l'air et une autre pour humidifier le sol au cours du traitement afin de maintenir l'humidité constante.

L'aération des colonnes est assurée par une pompe à air, un débit de 0,8 l/min a été utilisé à raison de 2heures d'aération la matinée et 2heures d'aération le soir.

Un système de barbotage est placé à l'entrée et la sortie des colonnes, à l'entrée afin d'éliminer le CO_2 de l'air entrant et à la sortie afin de piéger le CO_2 dégagé des systèmes.

Le sol introduit dans la colonne repose sur un support en acier sur lequel repose une couche de billes de verre, ce qui permet une bonne dispersion du débit d'air entrant dans la colonne

Les essais ont été réalisés en introduisant 591g de sol. Les différents systèmes ont été recouverts du papier aluminium pour s'affranchir de la photooxydation.

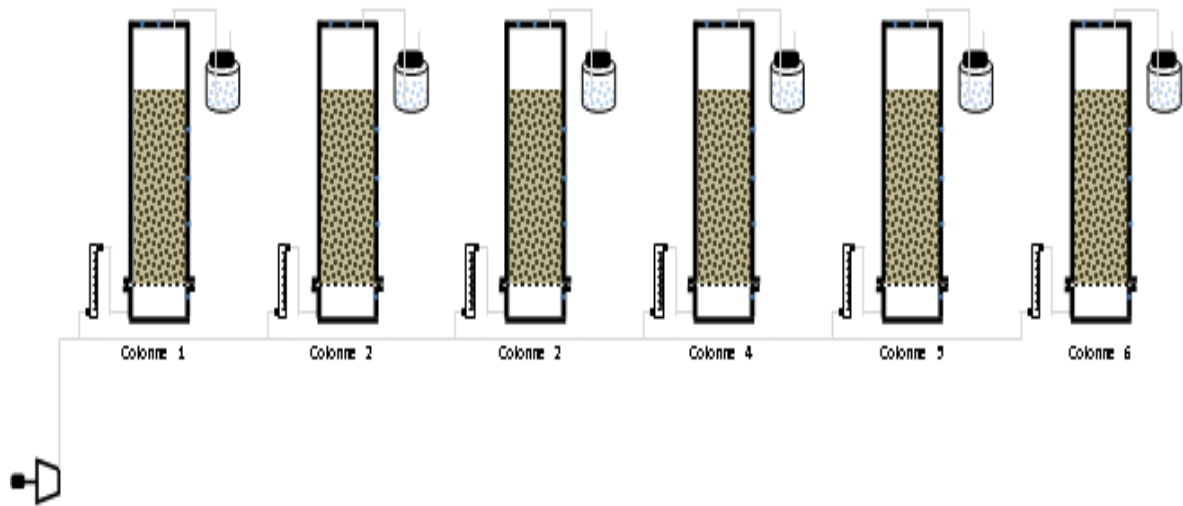


Figure VI-1 : Schéma du Dispositif expérimental

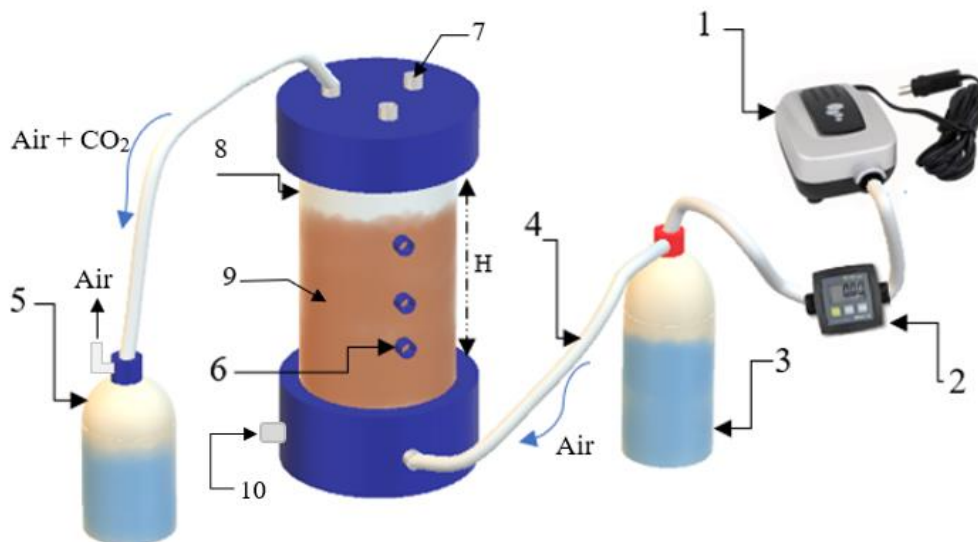


Figure VI-2 : Schéma représentatif d'une colonne

Avec :

1 : Compresseur d'air

2 : Débit-mètre

3,5 : Flacons contiennent une solution de NaOH

4 : Tuyau d'alimentation du système.

6 : Points d'échantillonnages.

7 : Points d'injections

8 : Colonne

9 : Sol pollué

10 : point d'injection de l'eau

H: Hauteur de la colonne

VI.7 Produits utilisés

VI.7.1. Tween 80

Le tensioactif utilisé dans cette étude est le polysorbate80 (IUPAC) connu sous le nom de Tween80. C'est un tensioactif émulsifiant non ionique, souvent utilisé dans les aliments et les cosmétiques, de couleur jaune visqueux et hydrosoluble[70].

Le polysorbate 80 est dérivé de sorbitanpolyéthoxylé et d'acide oléique. Les groupes hydrophiles de ce composé sont des polyéthers, également connus sous le nom de groupes polyoxyéthylène, qui sont des polymères d'oxyde d'éthylène. Dans la nomenclature des polysorbates, la désignation numérique qui suit le polysorbate fait référence au groupe lipophile, en l'occurrence l'acide oléique[71].

Tableau VI-1 : Propriétés du Tween 80 [71].

Aspect physique et couleur	Liquide visqueux jaune
Masse molaire (g.mole ⁻¹)	1310
Solubilité dans l'eau	Soluble 100ml /L
CMC _{théorique}	0,012
HLB	15
Point de trouble (°C)	65
Densité à 20°C (g/L)	1,06 – 1,09
Pureté (%)	99,0

**Chapitre VII : RESULTATS ET
DISCUSSION**

VII.1 Introduction

L'objectif principal de ce travail est d'étudier l'influence d'un agent tensioactif et d'un oxydant sur la remédiation d'un sol contaminé par des produits pétroliers. Ce travail s'inscrit dans le cadre de la bioremédiation d'un sol sujet à une pollution âgée par les hydrocarbures. Nous nous intéressons dans le cadre de ce travail à l'effet de l'ajout d'un agent tensioactif et d'un oxydant sur une biostimulation standard de 100/10/1.

Dans un premier temps, une caractérisation des différentes propriétés physico-chimiques a été réalisée, par la suite nous avons considérés plusieurs systèmes à savoir, l'ajout de Tween 80 à deux concentrations différentes, l'ajout du peroxyde d'hydrogène et l'ajout des deux simultanément. Il est à noter que le rapport molaire C/N/P a été ajusté à 100/10/1 par l'ajout de NH_4Cl et KH_2PO_4 dans tous les réacteurs. Afin d'étudier la biodégradabilité du sol, des systèmes abiotiques des différents systèmes cités précédemment ont été considérés par l'ajout de HgCl_2 à 3% (3g/100g de sol).

La présentation et discussion des résultats obtenus seront faites en se basant sur les différents facteurs influençant la remédiation du sol (pH, humidité, HPT, microorganismes, CO_2 et nutriments).

VII.2 Caractéristiques physico-chimiques du sol

Pour une biodégradation réussie du sol étudié il est primordial de connaître les différentes caractéristiques physico-chimiques et biologiques du sol à savoir le pH, l'humidité, la teneur en nutriments, les HPT et la biomasse

Tableau VII-1 : Caractéristiques physico-chimiques du sol

pH (à température ambiante)	7.29
Humidité (%)	8
COT (%)	8,33
TPH (g/kg)	89,9
ρ (kg/m^3)	1540
Diamètre des particules (μm)	76,5
Nitrites (mg/kg de sol)	1,90
Azote ammoniacal (mg/kg de sol)	170
Phosphore (mg/kg de sol)	187
X (UFC/g de sol)	$4,9 \cdot 10^3$

Le tableau VII.1 regroupe les différentes propriétés du sol, nous remarquons une teneur en humidité de 8%, cette quantité est relativement faible pour que les transferts entre substrat, micro-organismes et nutriments puissent s'effectuer. Selon les conditions optimales, l'humidité est maintenue à 25%, par apport à la quantité d'eau nécessaire [4].

L'efficacité de la biodégradation des hydrocarbures est généralement plus élevée à un pH proche de la neutralité [72]. Dans notre cas, le pH du sol est légèrement alcalin et appartient à l'intervalle optimal pour une meilleure croissance microbienne [73].

La teneur en azote ammoniacal, nitrites et phosphore a montré un appauvrissement du sol en nutriments, ce qui a nécessité l'ajout de ces derniers pour favoriser la croissance microbienne.

La caractérisation du sol a révélé une forte contamination en hydrocarbures pétroliers totaux du sol étudié.

VII.3 Etude en colonne

Dans le cadre du traitement d'un sol contaminé par les hydrocarbures pétroliers totaux, nous avons effectué une étude dans des réacteurs gaz/solide en faisant varier plusieurs paramètres à savoir l'ajout de tensioactif et d'oxydant séparément et simultanément, il est à noter que le rapport molaire C/N/P a été ajusté à 100/10/1 par l'ajout de NH_4Cl et KH_2PO_4 dans tous les réacteurs. Afin d'étudier la biodégradabilité du sol, un système abiotique a été considéré par l'ajout de HgCl_2 à 3% (3g/100g de sol). Le taux d'humidité a été ajusté dans tous les systèmes à 25% pour favoriser la croissance microbienne. Les différents systèmes ont été recouverts du papier aluminium pour s'affranchir de la photooxydation.

Tableau VII-2 : Caractéristiques des colonnes

Conditions Systèmes	C/N/P (molaire)	Tween 80 (g/kg de sol)	H_2O_2 (ml/kg du sol)	HgCl_2 (g/ kg du sol)
Colonne 1	100/10/1	0,6	-	-
Colonne 2	100/10/1	0,6	40	-
Colonne 3	100/10/1	-	40	-
Colonne 5	100/10/1	1,2	-	-
Colonne 6	100/10/1	1,2	40	-

VII.4 Effet de l'ajout de tensioactif

VII.4.1. Evolution des TPH

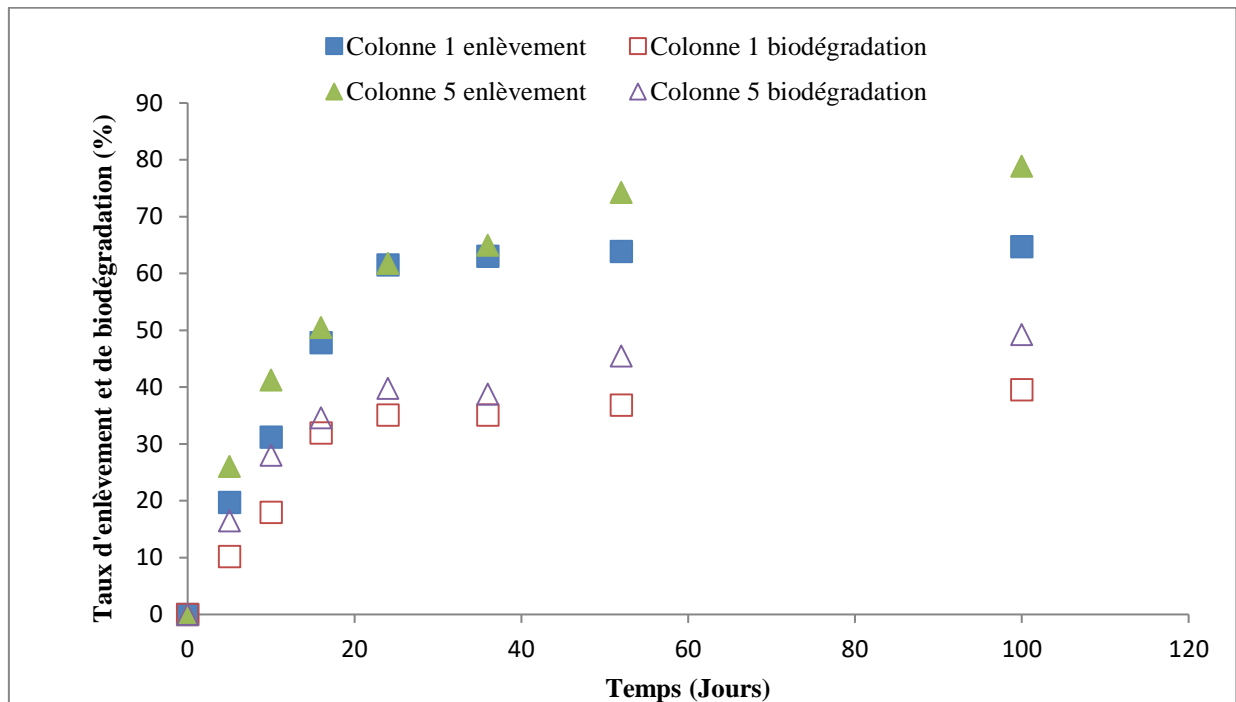


Figure VII-1 : Evolution de taux d'élimination et de biodégradation des TPH en fonction du temps pour les colonnes 1 et 5

La figure VII-1 représente l'évolution temporelle des taux d'enlèvement et de biodégradation des hydrocarbures pour les colonnes 1 et 5. Au bout de 24 jours de traitement, une augmentation significative des rendements d'élimination a été observée dans les deux systèmes. Au-delà du 24^{ème} jour, nous remarquons que la dégradation devient plus lente jusqu'à ce qu'elle se stabilise. La même cinétique a été observée pour la biodégradation. Les rendements d'élimination des hydrocarbures ont atteint 65% et 79 % pour la colonne 1 et la colonne 5 respectivement et ceux de biodégradation ont atteints 40 et 49 %. Il ressort des résultats que la contribution de tween 80 dans la dégradation des HPT était de 25 et 30 % pour les concentrations 0,6 et 1,2 g/Kg. A la lumière des résultats, nous constatons que le taux d'élimination est plus important dans le cas de la plus grande concentration de Tween 80 utilisée, ces résultats corroborent avec le travail réalisé par Ghlamallah et Hamlaoui, 2019 où ils ont constaté que plus la concentration du Tween 80 est élevée plus le taux d'élimination est important, les résultats sont aussi en bon accord avec le travail de Benhabiles, 2008 où il a été trouvé que les agents tensioactifs sont très efficaces pour l'extraction des polluants organiques et le taux de dégradation peut atteindre les 90%.

D'après les travaux de Wu (2017) [92], la biostimulation a apporté une dégradation de 34% et la bioaugmentation de 60% en six semaines de traitement.

L'efficacité du traitement par le tween 80 augmente avec la concentration de ce dernier, ce résultat est déjà trouvé par Pennelle (1995) [85], Edwards (1991) [86]. Les tensioactifs augmentent la solubilité des composés organique à partir de leur concentration micellaire critique CMC, cela peut être expliqué par la formation des micelles tensioactives, qui sont capables de solubiliser les hydrocarbures.

VII.4.2. Evolution de la biomasse

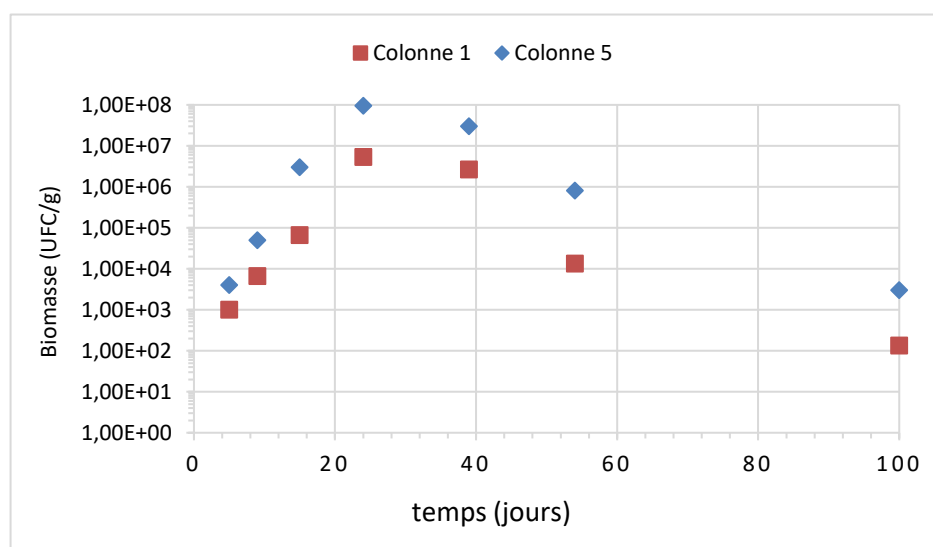


Figure VII-2 : Evolution temporelle de la croissance bactérienne pour les colonnes 1 et 5

La figure VII-2 représente l'évolution temporelle de la croissance bactérienne pour les colonnes 1 et 5.

Du début de traitement jusqu'au 24^{ème} jour, nous observons une phase exponentielle où la croissance bactérienne est relativement prononcée. Cette phase particulière correspond à l'étape de dégradation la plus active et à l'assimilation des éléments nutritifs contenus dans le milieu (azote, phosphore). A ce niveau, la biomasse augmente pour atteindre un maximum de $5,3 \times 10^6$ UFC/g et $9,5 \times 10^7$ UFC/g pour les colonnes 1 et 5 respectivement, pour diminuer par la suite.

La phase de déclin se caractérise par un décroissement de la biomasse du 24^{ème} jour jusqu'à la fin du traitement, les bactéries ne se reproduisant plus. Cette mortalité bactérienne est due

probablement à l'inhibition de la croissance par les catabolites toxiques des bactéries ou au déficit en éléments nutritifs (phosphore et azote) après l'épuisement de milieu de culture.

Plusieurs chercheurs mettent en évidence que l'amendement du sol génère un accroissement de la flore microbienne qui passe de 3×10^7 à 10^8 UFC/g après quatre semaines de traitement [2]. D'autres chercheurs trouvent que la croissance microbienne atteint un maximum pour un rapport molaire optimal N/P de 2/1 [74].

VII.4.3. Evolution des nutriments

L'azote est l'un des constituants majeurs de la matière vivante, il représente 10 à 15% du poids sec des cellules, c'est un élément indispensable à la constitution des molécules de protéines. Il est donc important de suivre l'évolution de la teneur en azote pendant la période d'incubation et d'en étudier l'influence sur la croissance bactérienne. La plupart des bactéries n'utilisent que l'azote combiné, organique ou minéral.

Les formes essentielles de l'azote dans le sol sont des composés minéraux et de l'azote de Kjeldahl. La quantification de l'azote total doit tenir compte des différentes espèces sous forme liée, représentées généralement :

$$N_{total} = NH_4^+ + N_{organique} + NO_2^- + NO_3^-$$

Dans notre cas seuls les nitrites et l'azote ammoniacal ont été déterminés. Les nitrates n'ont pas pu être déterminés à cause de la non disponibilité des réactifs.

VII.4.3.1 Evolution de l'azote ammoniacal et des nitrites

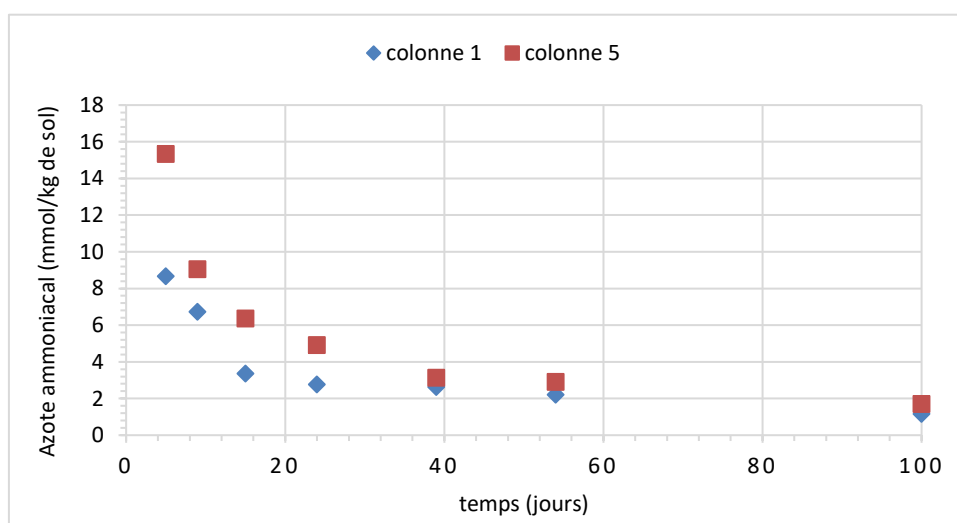


Figure VII-3 : Evolution de l'azote ammoniacal en fonction du temps pour les colonnes 1 et 5

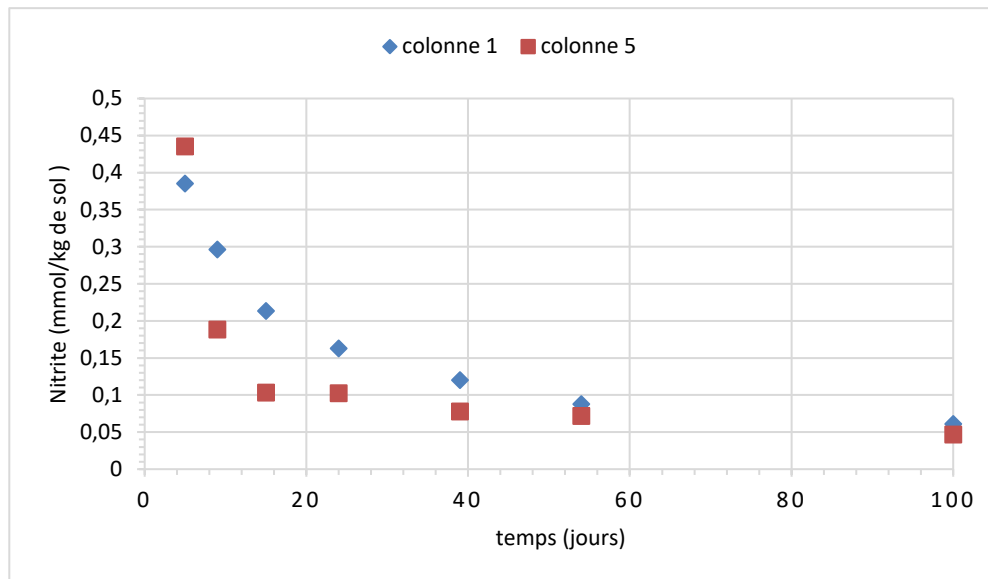


Figure VII-4 : Evolution des nitrites en fonction du temps pour les colonnes 1 et 5

L'évolution de l'azote ammoniacal et des nitrites est représentée sur les figures VII-3 et VII-4. Nous notons une diminution des nitrites et de l'azote ammoniacal tout au long du traitement, nous remarquons une cinétique similaire pour les différents systèmes, une diminution importante est observée au bout des 24 premiers jours où la phase exponentielle de la croissance microbienne a été observée (figure 2), ceci explique la consommation des nitrites et de l'azote ammoniacal par les microorganismes. Au-delà du 24^{ème} jour nous remarquons une diminution plus lente jusqu'à stabilisation ce qui correspond à la phase de déclin de la biomasse.

Nous constatons que dans le cas de l'ajout d'un agent tensioactif, une consommation plus importante des nitrites et de l'azote ammoniacal est enregistrée pour la concentration la plus élevée à savoir 1,2 g/Kg, donc plus la concentration est élevée plus la consommation est meilleure. La présence de surfactant augmente l'assimilation de l'azote ammoniacal, cette assimilation de NH_4^+ est attribuée à une incorporation de ce dernier dans la matière organique à cause du phénomène de nitrification, comme le précise Schlesing et Muntz. Ce phénomène s'effectue dans le cas d'un milieu riche en matière organique et ions ammoniums NH_4^+ .

VII.4.3.2. Evolution de la teneur en phosphore

Le phosphore joue un rôle important dans le métabolisme cellulaire. Il est présent dans les acides nucléiques, phosphorite, nucléotides comme l'ATP, quelques cofacteurs, certaines protéines et dans d'autres composants inorganiques comme source de phosphore pour la synthèse d'ATP. Une faible disponibilité du phosphore limite la croissance bactérienne [76].

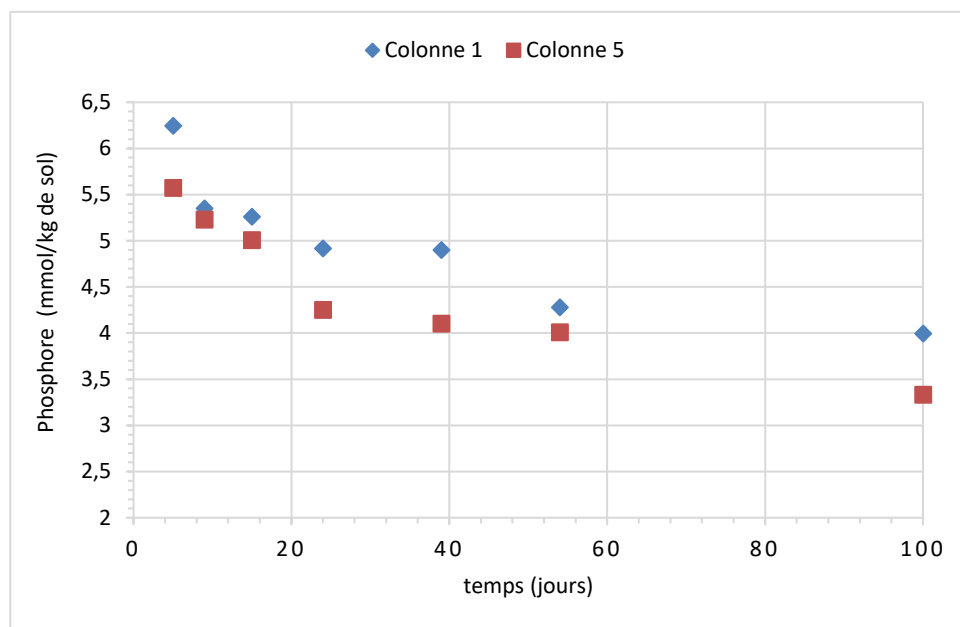


Figure VII-5 : Evolution du phosphore en fonction du temps pour les colonnes 1 et 5

La figure VII-5 représente l'évolution temporelle du phosphore pour les colonnes 1 et 5.

Pendant les neuvièmes premiers jours, nous observons une importante régression de la teneur en phosphore. Nous remarquons une diminution importante au cours du traitement dans les différents systèmes. De même que dans le cas de l'azote, la consommation du phosphore est influencée par la concentration du Tween 80.

Cette régression peut être expliquée par l'importance de la teneur en phosphore dans le métabolisme microbien en phase d'adaptation. En effet, le phosphore joue un rôle déterminant dans le métabolisme cellulaire dès les premiers jours. Ces résultats sont paradoxaux à ce qui a été rapporté par certains travaux notons la stabilité du phosphore au cours de la dégradation des hydrocarbures, c'est-à-dire le phosphore ne subit pas une grande variation [77].

VII.4.4. Evolution de dioxyde de carbone CO₂

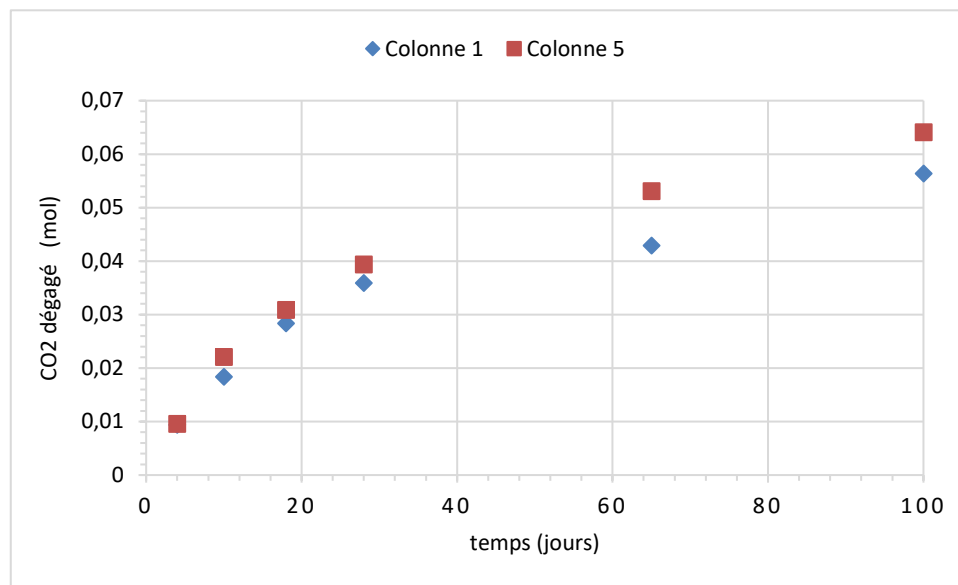


Figure VII-6 : Evolution du CO₂ en fonction du temps pour les colonnes 1 et 5

La figure VII-6 représente le nombre de moles cumulés du CO₂ pour les colonnes 1 et 5. L'examen de la figure de la production cumulée de CO₂ fait ressortir l'efficacité du traitement par le surfactant qui a induit la levée de l'inhibition des hydrocarbures sur la microflore du sol. L'effet du surfactant est hautement significatif à partir du 24^{ème} jour d'incubation.

La solubilité des hydrocarbures est probablement le facteur clef influençant leur biodisponibilité, d'où une plus grande production de CO₂.

L'effet améliorant de surfactant sur l'activité biologique de notre sol concorde avec les résultats obtenus par plusieurs auteurs. Banat et al. (2000) [79] note que l'adjonction des biosurfactants aux milieux pollués par les hydrocarbures améliore la biodégradation des composés adsorbés sur la matrice du sol en les solubilisant. D'autre part, selon Banat et al. (1994) [80] et Koller et al. (2004) [40], les biosurfactants améliorent la biodégradation des hydrocarbures par les bactéries indigènes du sol plus que par les cellules incorporées au sol, ceci pouvant être lié à leur aptitude limitée à s'adapter au sol contaminé.

À partir de ces résultats enregistrés, nous concluons que plus la concentration du surfactant est élevée, plus le dégagement cumulé de CO₂ est grand.

Le CO₂ dégagé de ces échantillons peuvent provenir de la respiration microbienne basale et de la dégradation des composés d'hydrocarbures. Ceci est confirmé par la quantité retirée de TPH dans les systèmes.

VII.5 Effet de l'ajout d'oxydant

VII.5.1. Evolution des TPH

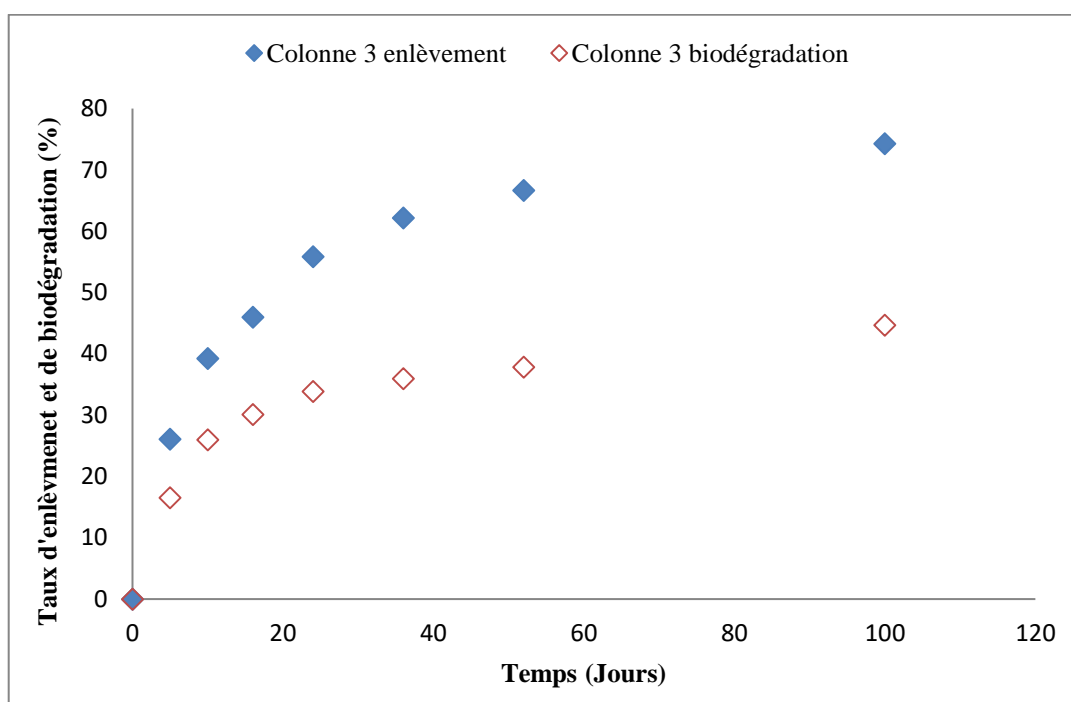


Figure VII-7 : Evolution de taux d'élimination et de biodégradation des TPH en fonction du temps pour la colonne 3

Le suivi de l'enlèvement de HC avec l'ajout d'un agent oxydant à partir de l'évolution des TPH en fonction du temps pour le système 3 est représenté dans la figure VII-7, met en évidence une augmentation du taux d'enlèvement des TPH au bout de 39 jours de traitement. Après cela, cette augmentation devient plus lente pour se stabilise ensuite.

Le taux d'enlèvement des TPH par l'ajout de H₂O₂ se fait avec un rendement de 75%. L'expérience de Silva-Castro et al. (2013) [83] a été menée pendant 28 jours, le pourcentage d'élimination de HPT après le traitement combiné Fenton-Biostimulation était de 58%. Les travaux de Henner, Schiavon, Morel et Lichtfouse (1997) [84] montrent que l'ajout de réactifs de Fenton pourrait considérablement faciliter l'oxydation des HAP à 3 et 4 cycles, tandis que l'ajout de réactifs de Fenton pourrait faciliter l'oxydation des HAP à 5 cycles dans une certaine mesure.

L'ajout de H_2O_2 facilite considérablement l'oxydation des hydrocarbures.

VII.5.2. Evolution de la biomasse

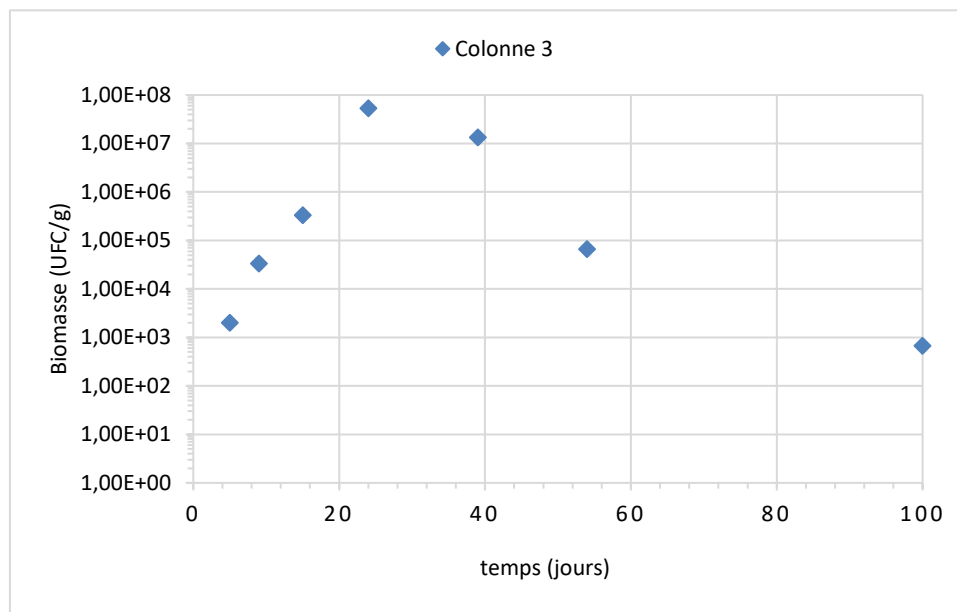


Figure VII-8 : Evolution temporelle de la croissance bactérienne pour la colonne 3

On observe deux phases, une phase exponentielle et une phase de déclin.

La phase exponentielle, elle représente la période, où les microorganismes augmentent d'une manière linéaire pour arriver à un maximum de $5,3 \times 10^7$ au bout de 24 jours, pour diminuer par la suite.

La phase de déclin, c'est la phase où les microorganismes ne se multiplient plus, et la biomasse commence à diminuer pour arriver à la fin du traitement à une valeur de $6,6 \times 10^2$. La diminution pourrait être due au déficit des nutriments et aussi probablement à l'épuisement de la partie biodégradable des hydrocarbures.

L'absence d'une phase d'adaptation pourrait être expliquée par l'adaptation rapide des microorganismes au nouvel milieu réactionnel et de fait que la pollution est ancienne.

VII.5.3. Evolution des nutriments

VII.5.3.1. Evolution des nitrites et de l'azote ammoniacal

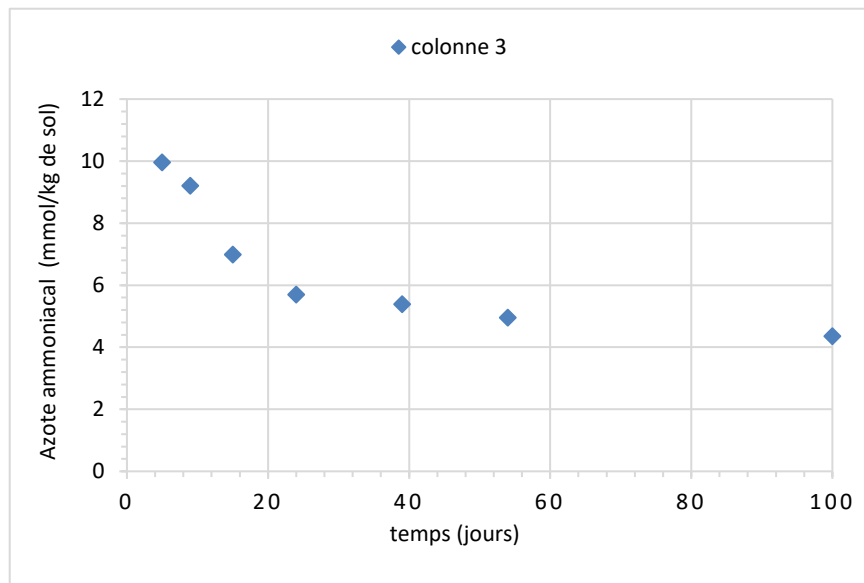


Figure VII-9 : Evolution de l'azote ammoniacal en fonction du temps pour la colonne 3.

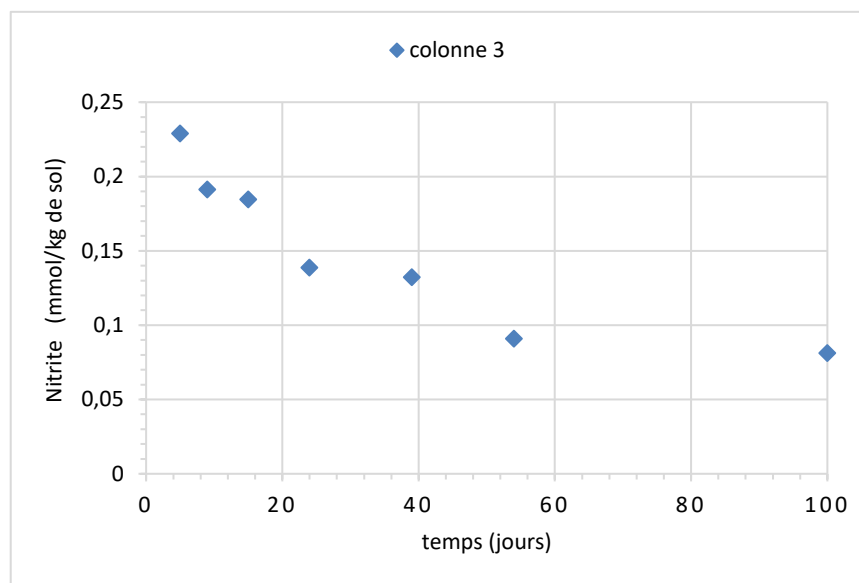


Figure VII-10 : Evolution des nitrites en fonction du temps pour les colonnes 1 et 5

L'évolution des nitrites et de l'azote ammoniacal est représentée sur les figures VII-9 et VII-10. Nous notons une diminution des nitrites et de l'azote ammoniacal tout au long du traitement, une diminution importante est observée au bout des 24 premiers jours où la phase exponentielle de la croissance microbienne a été observée (figure VII-8), ceci explique la consommation des nitrites et de l'azote ammoniacal par les microorganismes. Au-delà du

24^{ème} jour nous remarquons une diminution plus lente jusqu'à stabilisation ce qui correspond à la phase de déclin de la biomasse.

La présence d'un agent oxydant augmente l'assimilation des nitrites et l'azote ammoniacal.

VII.5.3.2. Evolution de phosphore

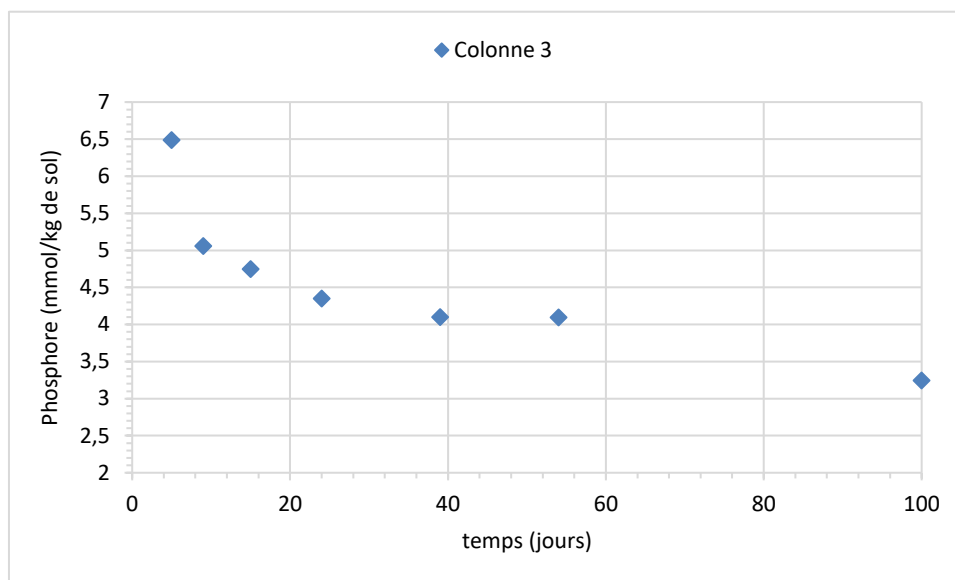


Figure VII-11 : Evolution du phosphore en fonction du temps pour la colonne 3.

La figure VII-11 représente l'évolution temporelle de la teneur en phosphore pour la colonne 3, montre qu'il y a une importante assimilation du phosphore au cours des 24 premiers jours d'incubation, qui représente la phase exponentielle de croissance bactérienne. L'ajout d'un agent oxydant au sol a traité améliore l'activité bactérienne et l'assimilation du phosphore devient plus importante. Par la suite, l'assimilation du phosphore par les bactéries est relativement stable. Cette période correspond à la phase de déclin.

VII.5.4. Evolution de dioxyde de carbone CO₂

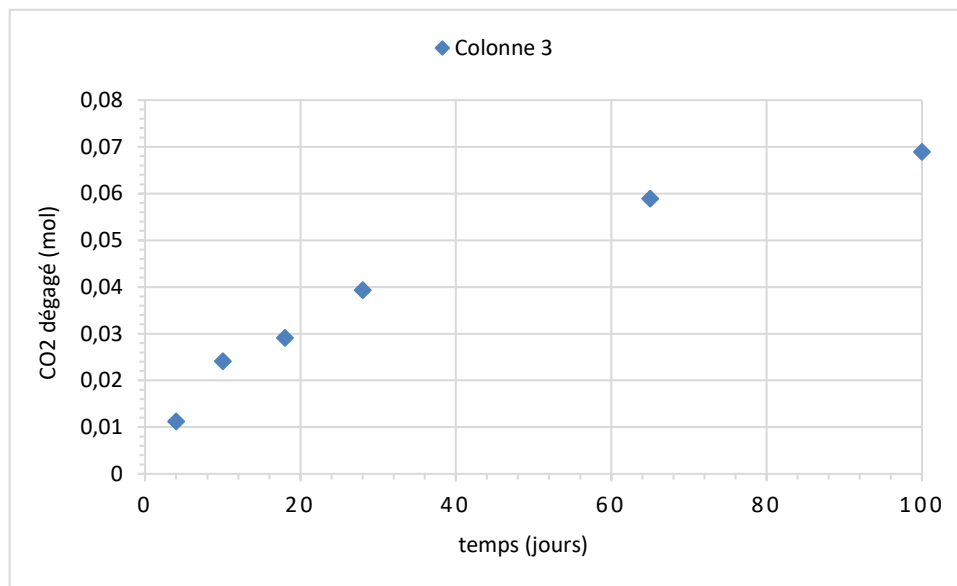


Figure VII-12 : Evolution du CO₂ en fonction du temps pour la colonne 3

La figure VII-12 représente la production cumulée de CO₂ pour la colonne 3. L'analyse de cette figure montre que la quantité de CO₂ cumulée produite est plus importante à cause de la présence d'un agent oxydant. La production relativement élevée de CO₂ dans le sol traité avec le H₂O₂ entre 10 et 36 jours.

VII.6 Effet de l'ajout de tensioactif et d'oxydant simultanément

VII.6.1. Evolution des TPH

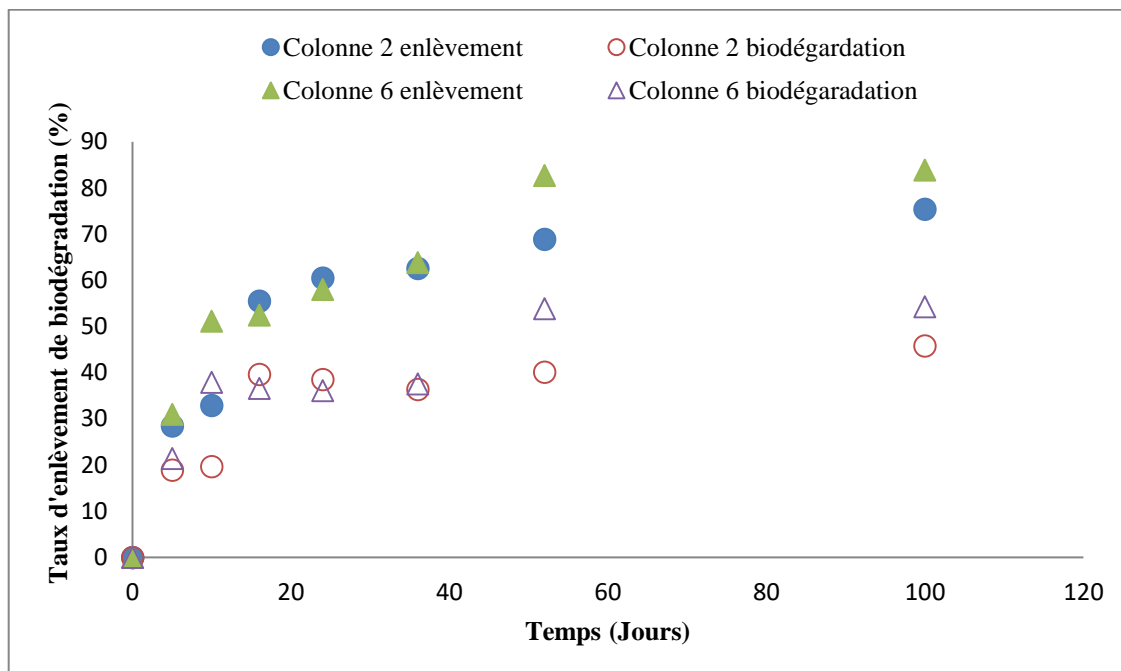


Figure VII-13 : Evolution du rendement d'élimination et de biodégradabilité en fonction du temps pour les colonnes 2 et 6.

La figure VII-13 représente l'évolution temporelle du taux d'enlèvement des TPH pour les systèmes 2 et 6. Après 24 jours de traitement, la diminution des hydrocarbures pétroliers totaux est observée plus rapidement dans la colonne 2 que dans la colonne 6. Après cela, l'augmentation du taux d'enlèvement des TPH se produit plus lentement jusqu'à ce qu'ils se stabilisent. Le rendement d'élimination des TPH atteint 75% et 84% pour la colonne 2 et la colonne 6 respectivement. A la lumière des résultats, nous constatons que le taux d'élimination des produits pétroliers est plus important dans la colonne 6 que celle observée dans la colonne 2, ceci pourrait être dû à la différence de concentration de Tween 80 et nous pouvons dire que l'ajout simultané de la concentration de tween 80 et de l'oxydant H_2O_2 améliore d'une façon importante la biostimulation des HTP.

Peu de travaux se sont intéressés à l'étude de l'effet de l'ajout simultané du surfactant et d'un oxydant sur le fonctionnement du processus de biostimulation.

De nombreuses études ont observé que les surfactants et l'oxydation de Fenton peuvent faciliter considérablement la solubilité des HAP dans le sol [87], [88], [89].

Les résultats des expériences de désorption de Sucai Yang, Jiabin Li & Yun Song (2017) [90] ont montré que peu d'effet du surfactant Tween 80 et l'oxydation de Fenton sur la désorption des hydrocarbures a été observée dans le traitement avec une faible dose de Tween 80.

VII.6.2. Evolution de la biomasse

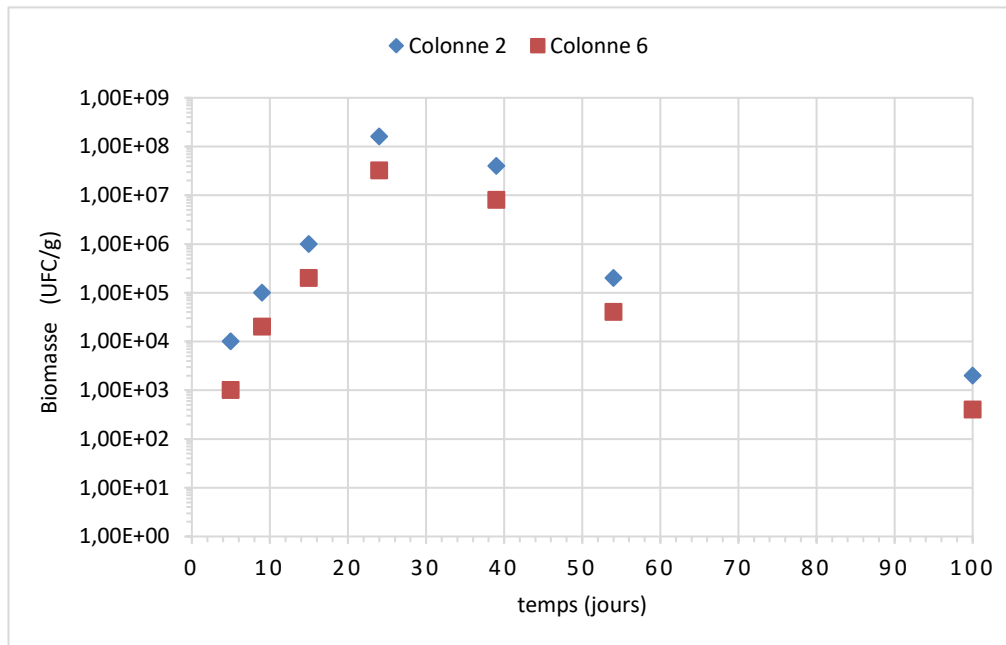


Figure VII-14 : Evolution temporelle de la croissance bactérienne pour les colonnes 2 et 6.

La figure VII-14 représente l'évolution temporelle de la croissance bactérienne pour les colonnes 2 et 6 durant la période d'incubation.

Nous observons la phase exponentielle du début de traitement jusqu'au 24^{ème} jour. Cette phase particulière correspond à l'étape de dégradation des hydrocarbures la plus active et à l'assimilation des éléments nutritifs contenus dans le milieu. A ce stade, une augmentation dans la biomasse a été constaté pour atteindre un maximum de $1,6 \times 10^8$ et $3,2 \times 10^7$ UFC/g pour les colonnes 2 et 6 respectivement, pour diminuer par la suite.

Le décroissement de la biomasse observé du 24^{ème} jour jusqu'à la fin de traitement, caractérise la phase de déclin. Les bactéries ne se reproduisent plus. La réduction de l'activité biologique dans le sol contaminé est probablement due à un épuisement des éléments

nutritifs (phosphore et azote), une diminution de la source de carbone et à un effet d'inhibition provoqué par la toxicité de certains métabolites.

Nous constatons que le couplage des différents procédés simultanément a révélé une augmentation significative de la biomasse par rapport aux procédés séparés.

VII.6.3. Evolution des Nutriments

VII.6.3.1. Evolution de l'azote ammoniacal et des nitrites

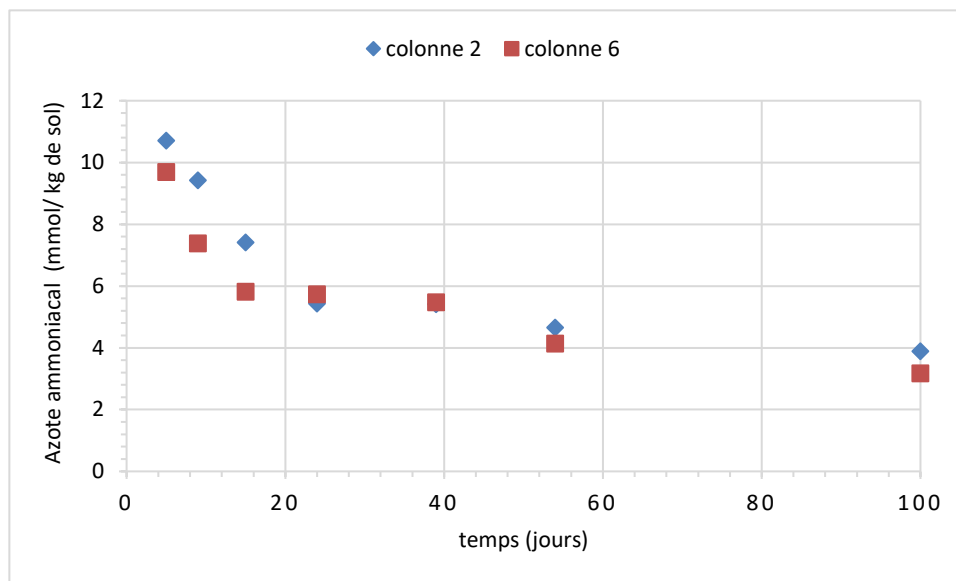


Figure VII-15 : Evolution de la teneur en azote ammoniacal pour les colonnes 2 et 6

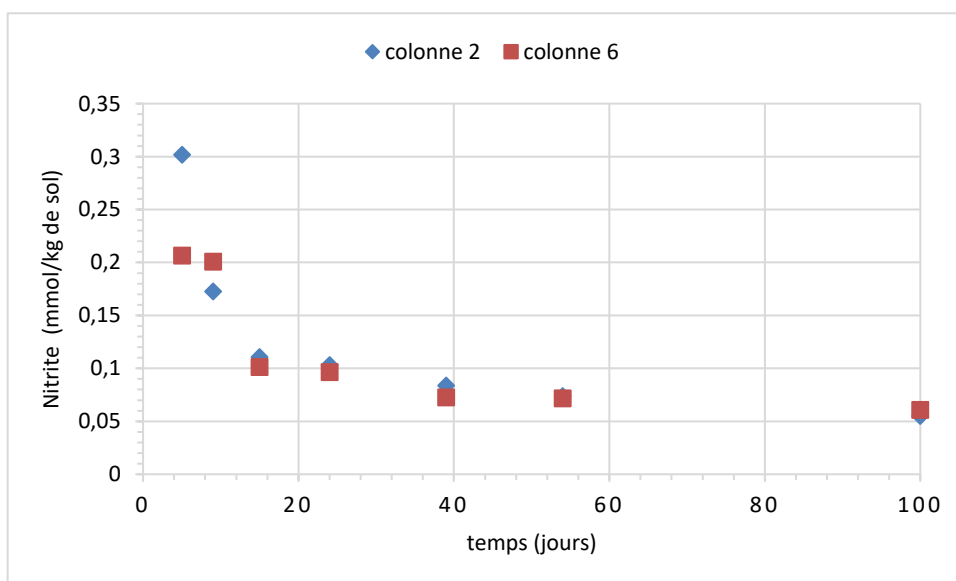


Figure VII-16 : Evolution de la teneur en nitrite pour les colonnes 2 et 6

L'évolution temporelle de la teneur en nitrite pour les systèmes 2 et 6 est représentée sur la figure VII-15. Nous observons une diminution importante dès les neuf premiers jours de la teneur en nitrite, qui peut être attribuée à un phénomène d'ammonification assimilatrice. Les microorganismes utilisent les nitrites comme source d'électrons et le réduire par la voie assimilatrice sous forme d'ammonium, pour arriver à la fin de l'incubation à un faible épuisement du milieu en azote nitreux NO_2^- .

D'après la figure VII-15, nous remarquons une faible différence entre les deux colonnes, on peut attribuer cette petite différence à l'activité bactérienne qui est plus intense dans les deux colonnes.

L'évolution de la teneur en azote ammoniacal pour les colonnes 2 et 6 est représentée sur la figure VII-16. Pendant les neuf premiers jours une importante régression de la teneur en azote ammoniacal est constatée.

Cette régression peut être attribuée à la transformation d'une fraction de l'azote ammoniacal par le phénomène de nitrification, par contre l'autre fraction est assimilée par les cellules bactériennes.

VII.6.3.2. Evolution du phosphore

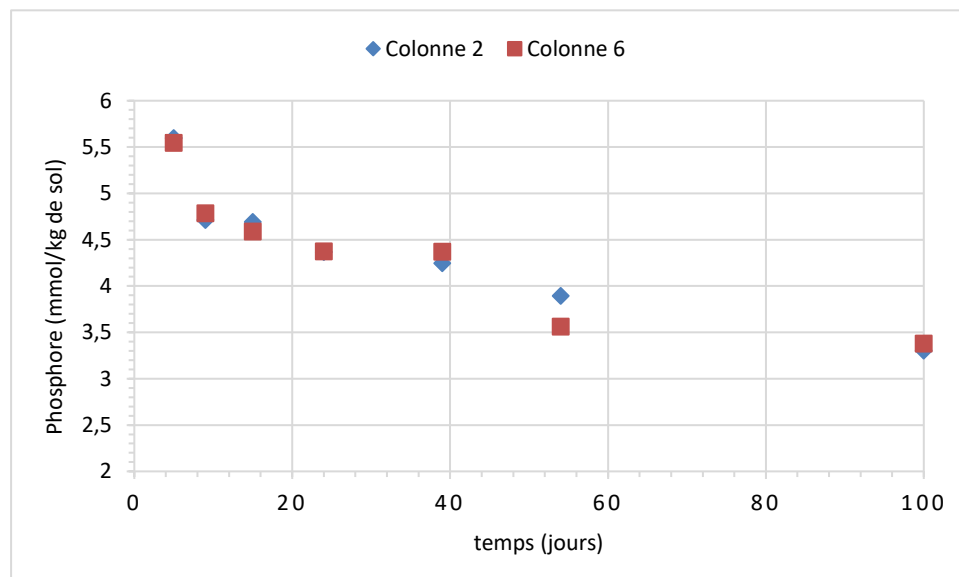


Figure VII-17 : l'évolution de la teneur en phosphore pour les colonnes 2 et 6

La figure VII-17 représente l'évolution de la teneur en phosphore, nous remarquons que dans les deux colonnes il y a une assimilation du phosphore rapide au début (0-24jrs) et plus lente à la fin du traitement (24-100jrs), qui représente la phase exponentielle de la croissance bactérienne. L'assimilation du phosphore est plus importante dans la colonne 6 où le nombre des microorganismes est plus important. Cet élément est important pour la croissance bactérienne, il entre dans la constitution des enzymes les plus importantes de l'organisme [77].

VII.6.4. Evolution de dioxyde de carbone CO₂

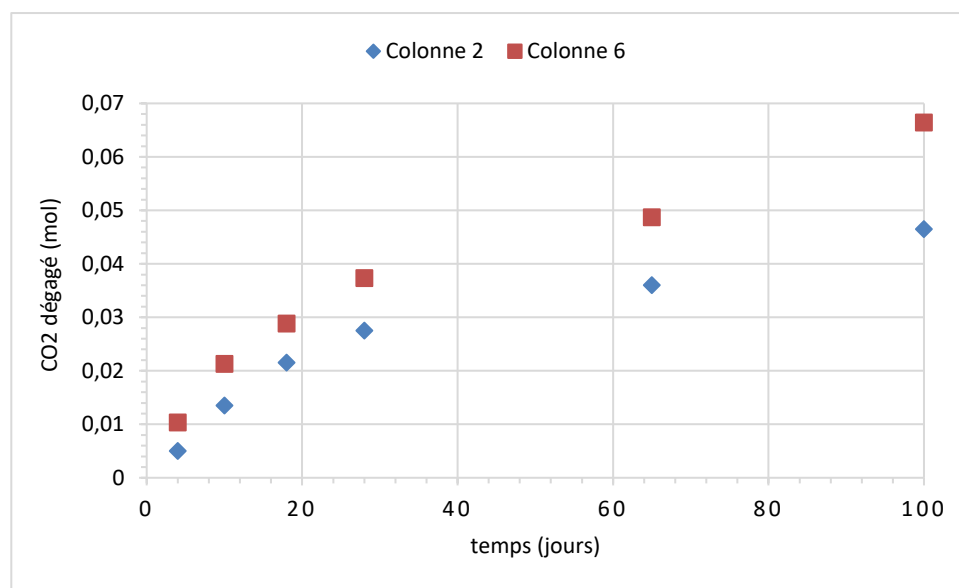


Figure VII-18 : L'évolution du CO₂ en fonction du temps pour les colonnes 2 et 6.

La figure VII-18 représente le nombre de moles cumulés du CO₂ pour les colonnes 2 et 6. L'examen de la figure de la production cumulée de CO₂ fait ressortir l'efficacité du traitement combiné par le surfactant-Oxydant qui a induit la levée de l'inhibition des hydrocarbures sur la microflore du sol. L'effet du traitement combiné est hautement significatif à partir du 24^{ème} jour d'incubation.

A partir de ces résultats enregistrés, nous constatons que le dégagement cumulé de CO₂ est significativement plus intense dans la colonne 6 (BTC2O) que dans la colonne 2 (BTC1O) traduisant l'effet de la concentration du surfactant dans le traitement combiné surfactant-oxydant.

La solubilité améliorée par Tween80-oxydant des hydrocarbures est probablement le principal facteur affectant sa biodisponibilité, entraînant une production accrue de CO₂.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail est d'étudier la faisabilité de l'ajout d'un surfactant (Tween80) et un oxydant chimique (H_2O_2) sur la remédiation d'un sol pollué par les hydrocarbures pétroliers à raison de 9%, humidifié à 25% sans variation de pH et à température ambiante par biostimulation selon un rapport molaire C/N/P de 100/10/1, après caractérisation physico-chimique et biologique du sol.

L'étude de l'efficacité du traitement est déterminée par le suivi de taux d'enlèvement des hydrocarbures pétroliers totaux résiduels par gravimétrie, la biomasse, les nutriments et la quantité de CO_2 cumulé.

L'application d'un procédé biologique (biostimulation) et ajout de deux concentrations d'un surfactant (Tween80), 1,2g/Kg et 0.6g/Kg, nous a permis d'obtenir un rendement d'élimination des hydrocarbures pétroliers totaux de 85% et 65% respectivement après 90 jours de traitement. Alors que dans le cas d'un traitement par biostimulation et ajout d'un oxydant (H_2O_2), nous avons obtenu une dégradation de 75%.

Les résultats expérimentaux dans le cas d'un traitement par couplage de biostimulation et ajout simultané du peroxyde d'hydrogène et le Tween 80, ont montré une élimination de 65% et 85% pour des concentrations de surfactant de 0.6g/Kg et 1,2g/Kg respectivement après 90 jours de traitement.

Les résultats expérimentaux obtenus, ont montré que la concentration élevée du Tween80 influe sur le rendement d'élimination des hydrocarbures dans le cas d'ajout d'un surfactant seul. Par contre dans le cas de l'ajout simultané de l'oxydant et surfactant, la concentration élevée du Tween80 a un effet inhibiteur sur le fonctionnement de l'oxydant.

L'ajout de surfactant est un moyen efficace pour remobiliser les hydrocarbures dans un sol pollué. Les tensioactifs deviennent efficaces pour solubiliser les produits pétroliers lorsque leur concentration dépasse leur CMC effective. A partir de cette dernière, la quantité des hydrocarbures remobilisés croît de façon linéaire avec la concentration des surfactants ajoutés.

Pour des études ultérieures sur le traitement en bioréacteur des sols contaminés par les hydrocarbures pétroliers, il serait souhaitable :

- D'étudier la souche bactérienne indigène du sol et ses caractéristiques.
- De suivre la dégradation qualitativement et quantitativement des hydrocarbures par chromatographie en phase gazeuse CPG.
- De faire une étude comparative entre l'ajout d'un biosurfactant et l'ajout d'un surfactant synthétique.
- D'utiliser un agent oxydant à des concentrations différentes.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] F. GRISSON, G. LILIANA et P. BONILLA, Inés Verónica. Análisis formalista ruso del poemario destierro por vida de Washington Delgado. 2012.
- [2] N. BISSAAD "Contribution à la bioremediation dans un bioreacteur d'un sol contaminate par les hydrocarbures", Thèse de fin d'études, 1999.
- [3] W. BELHABIB 'La dégradation biologique d'un sol contaminé par les hydrocarbures' projet de fin d'études, ENP, 2000.
- [4] MALETIĆ, Snežana, DALMACIJA, Božo, et RONČEVIĆ, Srđan. Petroleum hydrocarbon biodegradability in soil–Implications for bioremediation. *Edited by Vladimir Kutcherov*, 2013, p. 43.
- [5] KANISSERY, R. GOPINATH et SIMS, k. Gerald "Biostimulation for the enhanced degradation of herbicides in soil". *Applied and Environmental Soil Science*, 2011, vol. 2011.
- [6] *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 2012, 12 (4), 667- 687.
- [7] "[https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6747527/.](https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6747527/)" .
- [8] "ROBERT LAROUSSE 1980."
- [9] Y.Dommergues, 'La biologie des sols' presses universitaires de France. France 1977.
- [10] Swartjes, "Pollution des sols par les HAP" 2011.
- [11] BLIEFERT, CLAUS, PERRAUD et ROBERT. Chimie de l'environnement: air, eau, sols et déchets. De Boeck Supérieur, 2007.
- [12] S. Colombano, G. Vaud, A. Saada, H. Dominik et B. HENNER, « La mesure des hydrocarbures flottants ». Journée Technique d'information et de retour d'expérience de la gestion des sols pollués, pp. 66–69, 2008.
- [13] Centre d'expertise en analyse environnementale (2015): Évaluation environnementale stratégique globale sur les Hydrocarbures, Québec.
- [14] F. INGAS , Oil Spill Science and Technology, 1st Edition. Gulf Professional Publishing États-Unis, ISBN 978-1-85617-943-0, 1192 p, 2011.
- [15] F. Agouillal, "Traitement d'un sol pollué par les hydrocarbures par la combinaison d'un procédé biologique et d'un procédé d'oxydation avancée". Mémoire de Magistère en Génie de l'Environnement. Ecole Nationale Polytechnique Alger, 2011.
- [16] N. GRUYER, "Hydrocarbures pétroliers : caractéristiques, devenir et criminalistique environnementale. Études genv22 et genv23, évaluation environnementale

stratégique globale sur les hydrocarbures. Centre d'expertise en analyse environnementale de québec, 55.,” p. 55, 2015.

- [17] SIRE, ALIZEE et I. AMOUROUX, « Avantages et limites du recours aux BCF-BAF pour produire des VGE mollusques équivalentes aux NQE définies dans l'eau » DCE-Directive 2013/39/UE, 2016.
- [18] LALLEMAND, “Information sur le pétrole .,” vol. 4, pp. 7–9, 1974.
- [19] S. ALI AHMED, « Essai de réhabilitation d'un sol contaminé par les hydrocarbures à l'aide de tensioactifs obtenus par voie biologique », Thèse de doctorat, 2011.
- [20] C. BLIEFERT et R. PERRAUD, “Chimie de l'environnement ; Air, Eau, Sols et Déchets” , p. 477, 2004.
- [21] E. BARRIUSO, R. CALVAT, M. SCHIAVON et G. SOULAS, “Les pesticides et les polluants organiques des sols”, Publié dans le Forum, Le sol, un patrimoine menacé, Paris, 1996.
- [22] A. SAADA, S. Colombano et V. GUERIN, “Rapport final de «Quelles techniques pour quels traitements», Analyse coûts –bénéfices, BRGM.fr.,” 2010.
- [23] D. BALLERINI et J. P. VANDECASTEELE, « La restauration par voie microbiologique des sols contaminés par les polluants organiques ». Biotechnologie, coordinateur R. Scriban, 5ème édition, Edition Tech et Doc, 1999, vol. 1999, p. 835-865.
- [24] A. SAADA, C. NOWAK et N. COQUEREAU, « Etat des connaissances sur l'atténuation naturelle des hydrocarbures », 107, 2005
- [25] D. V. COSTES, « Les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'environnement », “la réhabilitation des anciens sites industriels, Revue de l'institut français du pétrole”, pp. 52, 425–440, 1997.
- [26] MOUGIN, CHRISTIAN, CHAPLAIN, VERONIQUE, GAILLARDON, PAUL, et al. « Le traitement biologique des sols pollués par des composés organiques: l'intérêt des champignons filamenteux », 1996.
- [27] F. OGÉ, « Les sites pollués. Traitement des sols et des eaux souterraines », Nature Sciences Societe, vol. 2, no 7, p. 83, 1999.
- [28] R.M. ATLAS, “Fundamentals and applications, 3 ème éd. Benjamin Cummings, Redwood City, CA” ,B. R. . M. ecology, 1993.
- [29] SIMS, C. Ronald et M. R. OVERCASH, “Fate of polynuclear aromatic compounds

- (PNAs) in soil-plant systems”, In : Residue reviews. Springer, New York, NY, p. 1-68, 1983.
- [30] R. MARGESIN, F. SCHINNER, “Bioremediation (Natural Attenuation and Biostimulation) of Diesel-Oil-Contaminated Soil in an Alpine Glacier Skiing Area”, *Applied and Environmental Microbiology* 67, pp. 3127-3133, 2001.
- [31] PHILLIPS, M. THERESA, SEECH, G. ALAN, LIU, DICKSON, et al. “Monitoring biodegradation of creosote in soils using radiolabels, toxicity tests, and chemical analysis”, *Environmental Toxicology: An International Journal*, vol. 15, no 2, p. 99-106, 2000.
- [32] MORGAN, PHILIP, J. ROBERT et WATKINSON, “ Biodegradation of components of petroleum”, In : *Biochemistry of microbial degradation*, Springer, Dordrecht, p. 1-31, 1994
- [33] KUMAR, SHANKAR, ROSENBERG, M. JOHN, D. BOUZIDA, et al. “The weighted histogram analysis method for free - energy calculations on biomolecules”.I. The method. *Journal of computational chemistry*, vol. 13, no 8, p. 1011-1021, 1992.
- [34] N. AMELLAL, J.M. PORTAL, and J. BERTHELIN, ‘Effect of soil structure on the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons within aggregates of a contaminated soil.’ *Applied Geochemistry* 16: 1611-1619, 2001.
- [35] DOMMERGUES, YVON et F. MANGENOT, « *Ecologie microbienne du sol*. Masson », 1970.
- [36] J.Arrar, ‘Réhabilitation des sites et des sols contaminés’ *Génie de l’Environnement - ENP* 2019.
- [37] F. OGÉ, « Les sites pollués. Traitement des sols et des eaux souterraines », *Nature Sciences Societe*, vol. 2, no 7, p. 83, 1999.
- [38] CHEN, WEI, HOU, LEI, LUO, XIAOLI, et al. “Effects of chemical oxidation on sorption and desorption of PAHs in typical Chinese soils”, *Environmental pollution*, vol. 157, no 6, p. 1894-1903, 2009.
- [40] S.U.KHAN, “Fundamental aspects of pollution control and environmental science”, *Elsevier, New York*. 1980.
- [41] E. KOLLER, « *Traitement des pollutions industrielles: eau, air, déchets, sols, boues* », Dunod, 2004.

- [42] F. DUESO et N. Cadière, « Traitement des sols pollués. Guide méthodologique pour la sélection des techniques et l'évaluation de leurs performances », France, Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME),2009.
- [43] F. JOUSSE, “Processus physico-chimiques à l'origine des différences d'efficacité des techniques de traitement de sols pollués aux hydrocarbures”, Thèse de Doctorat en Sciences de la Terre, Université Michel de Montaigne - Bordeaux III., 2016.
- [44] M. DUFRESNE, « Les technologies de traitement des sols contaminés: Lesquelles sont durables? », Thèse de doctorat. éditeur non identifié, 2013.
- [45] E. JONER, et C. LEYVAL, “Phytoremediation of organic pollutants using mycorrhizal plants: a new aspect of rhizosphere interactions”, 2003.
- [46] A. MATHIS, « Les produits tensioactifs. *Bulletin de l'Union des Physiciens* », vol. 86, no 749, p. 1487Á, 1992.
- [47] D. R.KARSA, “*Design and Selection of Performance Surfactants*”, Akzo Nobel Surface Chemistry AB Manchester.
- [48] S. KUMAR et A. MANDAL, “Studies on interfacial behavior and wettability change phenomena by ionic and nonionic surfactants in presence of alkalis and salt for enhanced oil recovery “, *Applied Surface Science*, vol. 372, p. 42-51, 2016.
- [49] C. RONDEL, « *Synthèses et propriétés de mélanges de nouvelles molécules polyfonctionnelles lipopeptidiques tensioactives* », Thèse de doctorat, 2009.
- [50] S. LIN, CARSWELL, K. S. SHARMA, M. M., *et al.* “Continuous production of the lipopeptide biosurfactant of *Bacillus licheniformis* JF-2. *Applied microbiology and biotechnology*”, vol. 41, no 3, p. 281-285, 1994.
- [51] SINGER, “Potential commercial application of biosurfactants”, 1985.
- [52] S. SARRADE, “Constantes chimiques des solvants et produits, « Techniques de l'ingénieur »”.
- [53] A. HADJ MOHAMMED, “Etude des propriétés thermodynamique d'un surfactant” ,Tlemcen, 2013.
- [54] W. HALMOBREG, k. JONSSON et B. LINDMAN, “Surfactant adsorption and classification”, p. 19, 2003.
- [55] S. NAIT TAHAR, “EXTRACTION PAR COACERVAT DE POLLUANTS INORGANIQUES : UO2 2+, Sm3+ ET La3+ / OPTIMISATION DU PROCEDE”,

- 2016.
- [56] R. PREMLAL et U. WIJEWARDENE, “in Modifying Lipids for Use in Food”, 2006.
- [57] M. CHENG, “Advantages and challenges of Tween 80 surfactant-enhanced technologies for the remediation of soils contaminated with hydrophobic organic compounds”, CHINE.
- [58] SCHICK et J. Martin, “*Nonionic surfactants: physical chemistry*”, CRC Press, 1987.
- [59] SOEDER et al. “Impact of aluminium, fluoride and fluoroaluminate complex on ATPase activity of *Nostoc linckia* and *Chlorella vulgaris*”, *BioMetals*, vol. 9, no 3, p. 277-283, 1996.
- [60] SOMASUNDARAN et KRISHNAKUMAR, “Adsorption of surfactants and polymers at the solid-liquid interface”, 1997.
- [61] S. Martin, “Adsorption of chloridazone by montmorillonite”, 2008.
- [62] B. GRASSO, GLANCE, S. NATALIE et A. CHIDLOVSKII, “System and method for collaborative ranking of search results employing user and group profiles derived from document collection content analysis”, U.S. Patent No 6,327,590, 4 déc. 2001.
- [63] J. Soil Sci. Plant Nutr. ‘Biosurfactants are useful tools for the bioremediation of contaminated soil: a review’, vol.12 no.4 Temuco dic. Epub 21, 2012.
- [64] <https://byjus.com/chemistry/oxidizing-agent/22.08.2020>.
- [65] S. TOUZE, I. IGNATIADIS, A. SAADA, H. GABORIAU, « État de l’art de la technologie de l’oxydation in situ », BRGM/RP-54096-FR, 60 p., 10 fig., 8 tabl, 2005.
- [66] E. DINUZZO, « 10 Different Ways You’re Not Using Bleach, But Should » [archive], sur rd.com, Reader’s Digest, 13 avril 2020.
- [67] LENNTECH , « Applications de l’ozone Eau potable ».
- [68] GOGATE, B. ANIRUDDHA, R. PARAG et PANDIT, “A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods”, *Advances in environmental research*, vol. 8, no 3-4, p. 553-597, 2004.
- [69] *Int. J. Environ Res Public Health*, ‘Remediation of Soil Polluted by Organic Compounds Through Chemical Oxidation and Phytoremediation Combined with

- DCT' , 2019.
- [70] M. BELHACHEMI et W. BIAA, "Remédiation d'un sol pollué par les hydrocarbures par oxydation chimique", projet de fin d'études, ENP, 2016.
- [71] CHOU, K. DANNY, KRISHNAMURTHY, RAJESH, RANDOLPH, W. THEODORE, et al. "Effects of Tween 20® and Tween 80® on the stability of Albutropin during agitation", Journal of pharmaceutical sciences, vol. 94, no 6, p. 1368-1381, 2005.
- [72] R. KHALLADI, O. BENHABILES, F. BENTAHAR et N. MOULAY-MOSTEFAB, "Surfactant remediation of diesel fuel polluted soil", 50-130, 2009.
- [73] F. GASSI, "La bioremediation des sols et des bourbiers contaminés par les hydrocarbures ", projet de fin d'études U.S.T.H.B, option chimie industrielles, 1998.
- [74] R.H. Gray, "Coporate for sustainable development", p. 45, 2000.
- [75] Y. NAMKOONG WAN, H. EUI-YOUNG, W. FANG, W. TAO, Y. XING-LUN, B. YONG-RONG, F.O. KENGARA, L. ZENG-BO et J. XIN, "Effects of autoclaving and mercuric chloride sterilization on pahs dissipation in a two-liquid-phase soil slurry, Pedosphere", 2011.
- [76] GREER, R. MARGESIN, D. LABBE, F. SCHINNER, L. G. WHYTE, 'Characterization of Hydrocarbon-Degrading Microbial Populations in Contaminated and Pristine Alpine Soils', doi: 10.1128/AEM.69.6.3085-3092, 2003.
- [77] M.SADI et K.MAMAN, « Elimination du Phosphore par voie Biologique », Projet de fin d'études, ENP, 1988.
- [78] T. TRINDADE et al. "ESC/ERS Guidelines for the diagnosis and treatment of pulmonary hypertension", European Respiratory Journal 46: 903-975, doi: 10.1183/13993003.01032, 2015.
- [79] I.M. BANAT, « Les biosurfactants plus que jamais sollicités », Biofutur, Vol.198. pp : 44-47, 2000.
- [80] I.M. BANAT, "Biosurfactants production and possible uses in microbial enhanced oil recovery and oil pollution remediation", a review. Bioresource Technology. Vol.51. pp : 1-12, 1995.
- [81] O. BENHABILES, 'Traitement par tensioactif du sol pollué', diplôme Magister, USTHB, 2008.

- [82] GHLAMALLAH et HAMPLAOU, "Etude paramétrique de l'influence d'un agent tensioactif sur la remédiation d'un sol contaminé par des produits pétroliers", projet de fin d'études, ENP, 2019.
- [83] G.A. SILVA-CASTRO, B.RODELAS, C. PERUCHA et al. "Bioremediation of diesel-polluted soil using biostimulation as post-treatment after oxidation with Fenton-like reagents: assays in a pilot plant", *Science of the Total Environment*, 2013.
- [84] P. HENNER, M. SCHIAVON, J. L. MOREL & E. LICHTFOUSE, "Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) occurrence and remediation methods". *Analisis*, 25, 56–59, 1997.
- [85] K.D.PENNELL et al. 'Solubilization of dodecane, tetrachloroethylzene in micellar solutions of ethoxylate nonionic surfactants'. *Environ.Sci.Technol.*29,1069-1080, 1995.
- [86] D.A. EDWARDS,R.G.LUTHY et Z.LIU, 'Solubilization of HAP in micellar nonionic surfactant solutions', *Environ. Sci. Technol.* 25(1), 127-133, 1991.
- [87] D. A. MARTENS & W. T. FRANKENBERGER, "Enhanced degradation of polyaromatic hydrocarbons in soil treated with an advanced oxidative process-Fenton's reagent". *Journal of Soil Contamination*, 4, 175–190, 1995.
- [88] J. M. ROSAS, F. VICENTE, A. SANTOS & A. ROMERO, "Soil remediation using soil washing followed by Fenton oxidation", *Chemical Engineering Journal*, 220, 125–132, 2013.
- [89] J. K. SAXE, H. E. ALLEN & G. R. NICOL, "Fenton oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons after surfactant-enhanced soil washing", *Environmental Engineering Science*, 17, 233–244, 2000.
- [90] Y. SUCAI, L. JIABIN & S. YUN, "Application of surfactant Tween 80 to enhance Fenton oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil pre-treated with Fenton reagents", *Geology, Ecology, and Landscapes*, 1:3, 197-204, 2017.
- [91] I.S. KIM, J.S. PARK, k.w. KIM, "Enhanced biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons using non ionic surfactants in soil slurry", *Applied Geochemistry*, 16, pp 1419-1428, 2001.
- [92] M. WU, W. LI, DICK, A. WARREN, et al. "Bioremediation of hydrocarbon degradation in a petroleum-contaminated soil and microbial population and activity determination", *Chemosphere*, vol. 169, p. 124-130, 2017.

ANNEXE

Dosage des nutriments

Dans tous ce qui suit, la solution de sol a été préparée en mettant 5g du sol dans 50ml d'eau distillée pour chaque dosage.

1. Dosage de nitrite (NO_2^-)

1.1. Solution étalon

1.1.1. Solution mère 100 mg/l

Dissoudre 0,345 g de nitrite de sodium (séché à 105°C durant au moins 2h) dans 1000 ml d'eau distillée ; Conserver dans un flacon en verre inactinique ;

1.1.2. Solution fille 1mg/l

Prélever 10 ml de solution mère et compléter à 1000 ml avec de l'eau distillée.

1.2. Préparation des réactifs

1.2.1. Réactif Zambelli

Tableau 1.1 : Composition du réactif Zambelli

Réactif utilisé	Quantité pour 1000 ml	Quantité pour 100 ml
Acide chlorhydrique pur (d = 1,19)	260 ml	26 ml
Acide sulfanilique	5 g	0,5 g
Phénol cristallisé	7,5 g	0,75 g
Chlorure d'ammonium	135 g	13,5 g
Eau distillée	625 ml	62,5 ml

- Introduire dans une fiole jaugée d'un litre, l'acide chlorhydrique et l'eau distillée. Puis dissoudre l'acide sulfanilique et le phénol en chauffant légèrement au bain-marie.
- Après dissolution complète ajouter le chlorure d'ammonium et agiter jusqu'à dissolution. Après refroidissement ajuster s'il y a eu lieu le volume de la solution à 1 litre avec de l'eau distillée.

1.3. Mode opératoire

Dans une série de fioles jaugées de 25ml ;

- Introduire les volumes suivants : 0, 0,5, 2,5, 5, 7,5, 10 ml de la solution étalon d'azote nitreux à 1 mg/L
- Compléter à 25 ml avec de l'eau distillée
- Ajouter 1 ml de réactif de Zambelli dans chaque fiole. Agiter et laisser reposer 10 minutes
- Ajouter ensuite 1 ml d'ammoniaque pur (d=0,925)

- Effectuer la mesure de la D.O par le spectrophotomètre à longueur d'onde de 435 nm.

Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 1.2 : la densité optique en fonction de la concentration des nitrites

[NO ₂ ⁻] (mg/L)	0	0.02	0.1	0.2	0.3	0.4
DO	0,0000	0,0206	0,1101	0,1616	0,29	0,3741

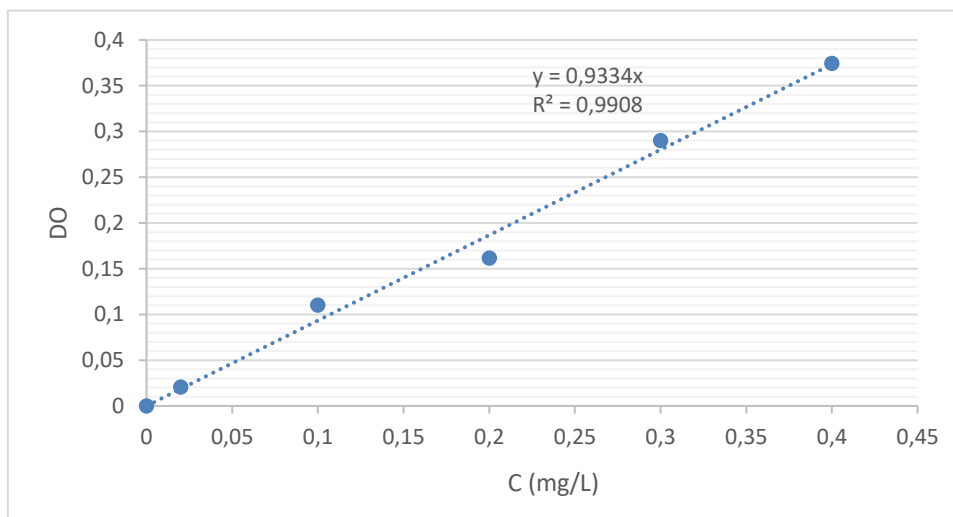


Figure 1.1 : Courbe d'étalonnage des Nitrites

1.4. Analyses des échantillons :

- On prend 10 ml de l'échantillon dans un tube à essai.
- Ajouter 0.4 ml de réactif de Zambelli. Agiter et laisser reposer 10 minutes.
- Ajouter ensuite 0.4 ml d'ammoniaque pur (d=0,925). Formation d'une couleur jaune.
- Effectuer les mesures spectrophotométriques à la longueur d'onde de 435 nm.



Figure 1.2 : Dosage des nitrites

2. Dosage de l'azote ammoniacal (NH_4^+)

2.1. Solution étalon

2.1.1. Solution mère 1g/l

- Dissoudre 0,297 g de chlorure d'ammonium dans 1000 ml d'eau distillée.
- Conserver dans un flacon en verre inactinique.

2.1.2. Solution fille 10 mg/l

Prélever 10 ml de solution mère et compléter à 100 ml avec de l'eau distillée.

2.2. Préparation des réactifs

2.2.1. Réactif de Nessler

Dissoudre 50g de KI dans 35 ml d'eau distillée ajouter une quantité suffisante de HgCl_2 jusqu'à apparition de précipité, ajouter ensuite 400 ml de la solution d'hydroxyde de sodium 9N ajusté à 1000 ml dans une fiole jaugée, laisser reposer et décanter.

2.2.2. Tartrate double de sodium et de potassium

Dissoudre 50 g de tartrate double de sodium et de potassium dans 100 ml d'eau distillée chaude, après refroidissement, ajouter 5 ml de réactif Nessler, laisser reposer 2 jours et filtré ce qui permet d'éliminer les ions d'ammonium présent dans l'eau ou dans le réactif.

2.3. Mode opératoire

Dans une série de fioles jaugées de 25ml :

- Introduire de la solution fille les volumes suivants : 0-0.5-1-2.5-5-7.5-10 ml.
- Compléter à 25 ml avec de l'eau distillée et ajouter 1ml de la solution de tartrate double de sodium et de potassium. Mélanger.
- Ajouter 1ml de réactif de Nessler et mélanger à nouveau.
- Attendre 10min et effectuer les mesures spectrophotométriques à la longueur d'onde de 420nm.

Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 2.1 : la densité optique en fonction de la concentration de l'azote ammoniacal

$[\text{NH}_4^+]$ (mg/L)	0	0.2	1.0	2.0	3.0	4.0
DO	0,0000	0,0539	0,1736	0,2568	0,3655	0,5134

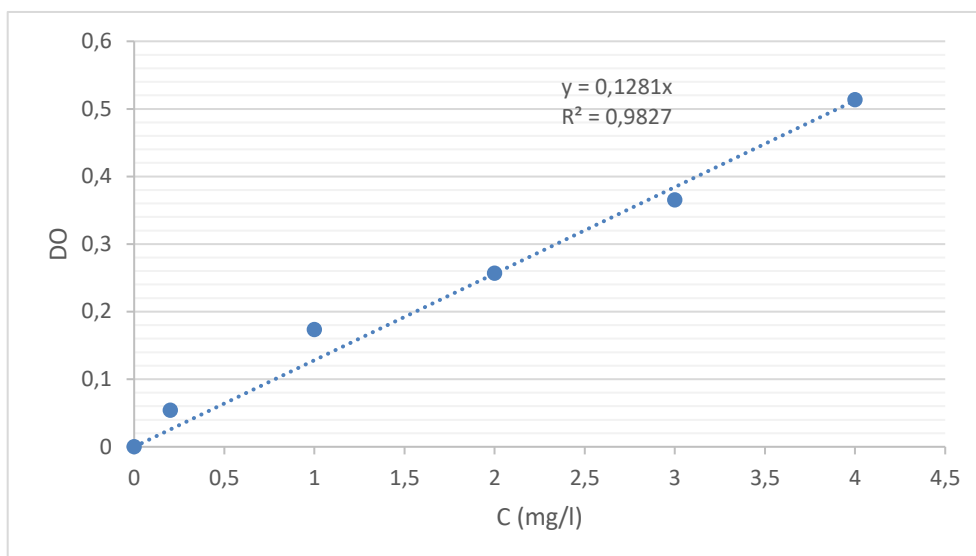


Figure 2.1 : Courbe d'étalonnage de l'azote ammoniacal

2.4. Analyses des échantillons :

- On prend 10 ml de l'échantillon dans un tube à essai.
- Ajouter 0.4 ml de la solution de tartrate double de sodium et de potassium. Mélanger.
- Ajouter 0.4 ml de réactif de Nessler et mélanger à nouveau.
- Attendre 10 minutes, jusqu'à la stabilisation de la couleur orange.
- Prendre 1ml du mélange dans un autre tube et compléter à 5 ml avec de l'eau distillée.
- Effectuer les mesures spectrophotométriques à la longueur d'onde de 420nm.



Figure 8.4 : Dosage de l'azote ammoniacal (avant et après la dilution)

3. Dosage du phosphore (PO_4^{3-})

3.1. Solution étalon

3.1.1. Solution mère 1 g/l

Peser 0,2197g de KH_2PO_4 (séché à l'étuve à 105 °C pendant 1h), ajouter 1ml d'acide sulfurique dans une fiole de 1000 ml, puis compléter avec de l'eau distillée.

3.1.2. Solution fille 10 mg/l

Prélever 20ml de cette solution et compléter à 1000 ml par l'eau distillée (préparer au moment de l'emploi).

3.2. Préparation des réactifs

3.2.1. Solution d'acide sulfurique 15 %

Mélanger 15 ml d'acide sulfurique dans 100 ml d'eau distillée.

3.2.2. Solution molybdate d'ammonium 40g/l

Dissoudre 40 g dans 1000 ml d'eau distillée.

3.2.3. Solution acide ascorbique 20g/l

Dissoudre 20 g dans 1000 ml d'eau distillée.

3.2.4. Solution de tartrate double antimoine et de potassium 2,8 g/l

Dissoudre 2,8 g dans 1000 ml d'eau distillée

3.2.5. Réactif combiné

Dans une fiole de 100ml introduire 50ml d'acide sulfurique à 15% en volume, 5ml de la solution de tartrate double d'antimoine et de potassium à 2,8g /l, 15ml de solution de molybdate d'ammonium à 40g/l, puis compléter le volume par de l'eau distillée.

3.3. Mode opératoire

Dans une série de fioles jaugées de 25 ml :

- Introduire les volumes suivants de la solution fille : 0, 1, 5, 10, 15, 20 ml.
- Compléter avec de l'eau distillée à 25 ml.
- Ajouter 1 ml d'acide ascorbique.
- Ajouter 4 ml de réactif combiné, mélanger soigneusement.
- Attendre 30 minutes, jusqu'à la stabilisation de la couleur bleue.

- Effectuer les mesures à la longueur d'onde 880 nm.

Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 3.1 : la densité optique en fonction de la concentration du phosphore

[PO ₄ ³⁻] (mg/L)	0	0.4	4.0	6.0	8.0
DO	0.0000	0.0220	0.2322	0.3113	0.3820

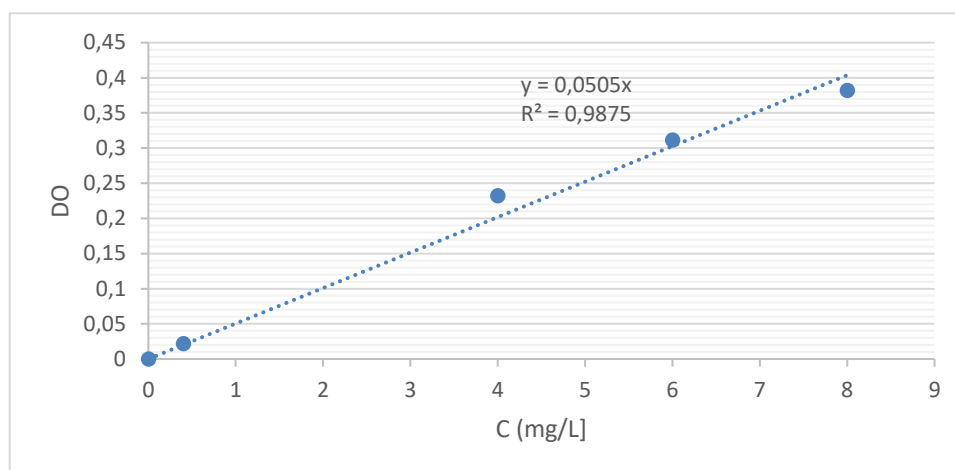


Figure 3.1 : Courbe d'étalonnage du phosphore

3.4. Analyses des échantillons :

- On prend 5 ml de l'échantillon dans un tube à essai.
- Ajouter 0.2 ml d'acide ascorbique.
- Ajouter 0.8 ml de réactif combiné, mélanger soigneusement.
- Attendre 30 minutes, jusqu'à la stabilisation de la couleur bleue.
- Prendre 1 ml du mélange dans un autre tube et compléter à 5 ml avec de l'eau distillée.
- Effectuer les mesures à la longueur d'onde 880 nm.



Figure 3.2 : Dosage du phosphore

Hydrocarbures pétroliers totaux(HPT)

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

- On prend 2g du sol pollué à analyser et on le mélange avec 1,5 g de sulfate de sodium Na_2SO_4
- A l'aide d'un mortier, on écrase le mélange et on le met dans un tube de 25ml
- On Ajoute 12ml de solvant dichlorométhane CH_2Cl_2 .
- On met le tube dans un Bain marie d'eau distillée contenue dans la cuve de l'ULTRASON pendant 10min à 40 °C.
- On récupère le surnageant dans un autre tube de 25ml, on rajoute 6ml de dichlorométhane dans le premier tube et on le met une autre fois dans le bain marie dans la cuve de l'ULTRASON.
- On met les 18 ml de surnageant dans un ballon de 50 ml.

La détermination des hydrocarbures pétroliers totaux TPH du sol est réalisée par pesée de l'extrait recueilli après l'évaporation du solvant (dichlorométhane) en utilisant un ROTAVAPOR à 40°C pendant 5 min. La quantité d'hydrocarbures pétroliers extraite est déterminée par différence avec la masse du ballon pesée initialement (à vide).

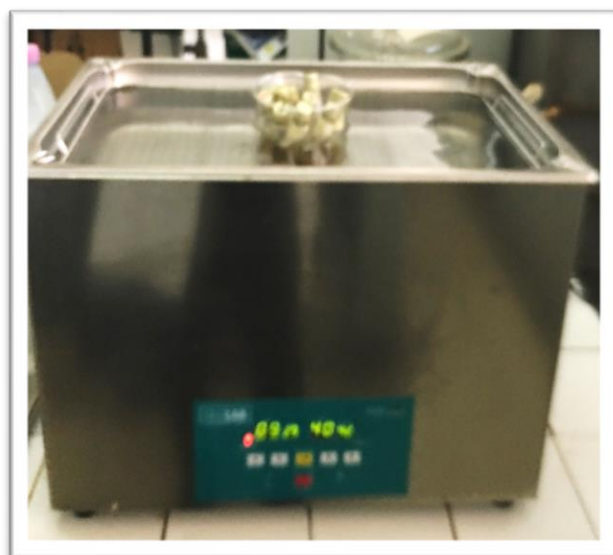


Figure 4.1 : Extraction des hydrocarbures du sol