

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département de Génie de l'Environnement

LABORATOIRE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE L'ENVIRONNEMENT

Mémoire de Projet de Fin d'Etudes

En vue de l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie de l'Environnement

Thème

**Remédiation d'un sol pollué par des hydrocarbures
pétroliers par un traitement combiné d'oxydations
avancée et biologique**

TENTAR Yacine

Sous la direction de M^{lle} J. ARRAR et M^{lle} H. OURIACHE

Membres du jury :

Président de jury :	Mr A. NAMANE	Professeur, ENP
Examineur :	Mr Y. KERCHICHE	MCA, ENP
Promotrice :	M^{lle} J. ARRAR	Professeur, ENP
Co-promotrice :	M^{lle} H. OURIACHE	Doctorante, ENP

ENP 2020

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département de Génie de l'Environnement

LABORATOIRE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE L'ENVIRONNEMENT

Mémoire de Projet de Fin d'Etudes

En vue de l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie de l'Environnement

Thème

**Remédiation d'un sol pollué par des hydrocarbures
pétroliers par un traitement combiné d'oxydations
avancée et biologique**

TENTAR Yacine

Sous la direction de M^{lle} J. ARRAR et M^{lle} H. OURIACHE

Membres du jury :

Président de jury :	Mr A. NAMANE	Professeur, ENP
Examineur :	Mr Y. KERCHICHE	MCA, ENP
Promotrice :	M^{lle} J. ARRAR	Professeur, ENP
Co-promotrice :	M^{lle} H. OURIACHE	Doctorante, ENP

ENP 2020

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير اقتران معالجة كيميائية بواسطة أكسدة شبيهة بفنتون وفقاً للنسبة المولية الماء الأوكسجيني/الحديد /أوديتيا 20/1/1 والعلاج البيولوجي الذي يتكون من تحفيز التربة بالعناصر الغذائية المناسبة وفقاً لنسبة مولية من كربون/ازوت/فوسفور ب 100/10/1، على كفاءة معالجة التربة الملوثة صناعياً بالهيدروكربونات البترولية بمعدل 3 بالمائة في مفاعل شبه تجريبي أحادي النفاثة تحت الظروف الهوائية. كفاءة الإزالة المحققة للهيدروكربونات البترولية هي 92.62 بالمائة بعد 112 يوم من المعالجة.

الكلمات المفتاحية: أكسدة شبيهة بالفنتون، تحلل حيوي، هيدروكربونات، تربة، تحفيز حيوي.

Abstract :

The objective of this work is to study the influence of the coupling of a chemical treatment, by Fenton-like oxidation according to a $H_2O_2/Fe/EDTA$ molar ratio of 20/1/1 and a biological treatment by stimulation of soil microorganisms with a C/N/P molar ratio of 100/10/1, on the remediation efficiency of soil polluted by petroleum hydrocarbons (3%) in a single-jet reactor under aerobic conditions. The achieved removal efficiency of TPHs is 92.62% after 112 days.

Keywords : Fenton-Like oxidation, biodegradation, hydrocarbons, soil, biostimulation.

Résumé :

L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence du couplage d'un traitement chimique, par oxydation Fenton-like selon le rapport molaire $H_2O_2/Fe/EDTA$ de 20/1/1, et un traitement biologique par stimulation des microorganismes du sol avec un rapport molaire C/N/P de 100/10/1, sur l'efficacité de la remédiation d'un sol contaminé par les hydrocarbures pétroliers (3%) dans réacteur à jet sous des conditions aérobies. Le rendement d'élimination atteint des TPHs est de 92,62 % après 112 jours de traitement.

Mots clés : oxydation Fenton-Like, biodégradation, hydrocarbures, sol, biostimulation.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier ALLAH le tout puissant et miséricordieux, qui m'a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Mlle **J. Arrar** professeur à l'ENP, pour son encadrement, ses conseils et sa patience tout au long de ma recherche.

Un remerciement particulier à Mlle **H. Ouriache**, Doctorante à l'Ecole nationale Polytechnique qui m'a beaucoup aidé dans la réalisation de ce travail.

Monsieur **A. Namane**, Professeur à l'E.N. P, pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant le jury, qui aura à juger le présent travail.

Monsieur **Y. Kerchich**, docteur à l'E.N. P pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail en acceptant de l'examiner.

Je tiens à remercier ma famille et mes amis pour leurs prières et encouragements.

Enfin, je tiens également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

À ma chère mère, à mon père,

À la mémoire de mon cher grand père et ma grande mère

A mon oncle, qui m'a élevé et sa famille

À mes frères et sœurs

À tout le reste de la famille

À tous ceux qui m'ont aidé à apprendre une chose dans la vie.

Table des matières

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

LISTE DES ABREVIATIONS

Introduction générale	12
1. Pollution des sols par les hydrocarbures pétroliers	16
1.1. Les hydrocarbures pétroliers	16
1.2. Propriétés physico-chimiques des hydrocarbures pétroliers	17
1.2.1. La densité.....	17
1.2.2. La solubilité	17
1.2.3. La viscosité	17
1.2.4. La volatilité ou la pression de vapeur saturante.....	18
1.2.5. Le point d'éclair.....	18
1.2.6. Le coefficient de partage octanol-eau (Kow)	18
1.2.7. Le coefficient d'adsorption au carbone organique (Koc).....	18
1.3. Devenir des hydrocarbures dans le sol	18
1.3.1. La mobilité.....	19
1.3.2. La rétention ou la sorption.....	19
1.3.3. La volatilisation	19
1.3.4. La biodégradation	19
1.4. Facteurs influençant la biodégradation	20
1.4.1. Nature des hydrocarbures	20
1.4.2. Nutriments	20
1.4.3. Structure et nature du sol	21
1.4.4. Humidité	21
1.4.5. Oxygène.....	21
1.4.6. pH	22
1.4.7. Température.....	22
2. Les procédés de traitements des sols pollués par les HP :	24
2.1. Les procédés biologiques	26
2.1.1. Les procédés biologiques in situ	26

2.1.1.1.	Bioventing.....	26
2.1.1.2.	Biosparging.....	27
2.1.2.	Les procédés biologiques ex situ.....	27
2.1.2.1.	Landfarming.....	27
2.1.2.2.	Compostage.....	27
2.1.2.3.	Biopiles.....	27
2.1.2.4.	Bioréacteurs.....	28
➤	Bioréacteurs type boues activées.....	28
➤	Bioréacteurs en phase solide.....	29
2.2.	Les procédés d'oxydation avancée (POAs).....	29
2.2.1.	Classification des procédés d'oxydation avancé.....	31
2.2.2.	Les procédés Fenton.....	32
2.2.2.1.	Traitements Fenton conventionnel et modifié.....	33
2.2.2.2.	Traitement Fenton-like (FL).....	34
2.2.3.	Les facteurs influençant la Fenton.....	35
2.2.3.1.	Influence du pH.....	35
2.2.3.2.	Influence de la température.....	35
2.2.3.3.	Influence de la concentration du catalyseur.....	36
2.2.3.4.	Influence du rapport des ions ferreux / peroxyde d'hydrogène.....	36
2.2.3.5.	Influence des ions inorganiques.....	36
2.2.3.6.	Caractéristiques du sol.....	37
2.3.	Fenton combiné à un traitement biologique.....	37
2.4.	Revue des travaux sur la dégradation par traitement combiné des HAP dans le sol.....	38
3.	Description du dispositif expérimental et étude de sol.....	43
3.1.	Dispositif expérimental.....	43
3.2.	Etude du sol.....	43
3.3.	Caractéristiques physico-chimiques et biologiques du sol.....	44
3.3.1.1.	Potentiel d'hydrogène (pH).....	44
3.3.1.2.	Taux d'humidité.....	44
3.3.1.3.	Nutriments.....	44
➤	Nitrites.....	44
➤	Nitrates.....	45

➤	Azote ammoniacal	45
➤	Phosphore	45
3.3.1.4.	Dénombrement des microorganismes totaux	45
3.3.1.4.1.	Préparation des échantillons	45
➤	Ensemencement sur boîtes de Pétri	46
3.3.1.5.	Hydrocarbures pétroliers totaux (TPHs) du sol	46
4.	Résultats et discussion.....	49
4.1.	Mise en marche d'un réacteur	49
4.2.	Caractérisation physico-chimique et biologique du sol	50
4.3.	L'évolution temporelle des différents paramètres.....	51
4.3.1.	Biomasse	51
4.3.2.	Nutriments	52
4.3.3.	Hydrocarbures totaux (TPHs)	53
	Conclusion générale	55
	Références bibliographiques	57

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 : Différentes techniques de réhabilitation des sols.....	27
Tableau 2.2 : Potentiel d'oxydation de certains oxydants	32
Tableau 2.3 : Procédés d'oxydation homogènes et hétérogènes	33
Tableau 4.1 : Caractéristiques physico-chimiques du sol	50

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1: Structure chimique des hydrocarbures pétroliers.....	18
Figure 2.1 : Illustration de la technologie de la biopile pour le traitement des sols contaminés excavés	39
Figure2.2: Différents procédés d'oxydation avancé.....	33
Figure 3.1: Dispositif expérimental.....	44
Figure3.2: Dénombrement par ensemencement sur des boites pétri.....	47
Figure 4.1 : Évolution temporelle des micro-organismes totaux.....	52
Figure 4.2 : Évolution temporelle du phosphore total et de l'azote total.....	53
Figure 4.3: Rendement d'élimination de TPH en fonction du temps	54

LISTE DES ABREVIATIONS

C	Carbone
N	Azote
P	Phosphore
°C	Degré Celsius
[TPH]	Concentration résiduelle des hydrocarbures pétroliers totaux (g/kg de sol sec)
[TPH] ₀	Concentration initiale des hydrocarbures pétroliers totaux (g/kg de sol sec)
Hu	Humidité du sol
COT	Carbone organique total
UFC	Unités formant colonies
PCB	Polychlorobiphényle
HAP	Hydrocarbure aromatique polycyclique
TPH	Hydrocarbures pétroliers totaux
TNT	Trinitrotoluène
EDTA	Ethylène Diamine Tétra Acétate
NTA	L'acide nitrilotriacétique
HEIDA	L'acide hydroxyethyliminodiacetic
POA	Procédé d'oxydation avancée
FL	Fenton-like
FC	Fenton Conventionnel
FM	Fenton modifier
CA	Agent chélate
K _{ow}	Coefficient de partage octanol-eau
K _{oc}	Coefficient d'adsorption au carbone organique

Introduction générale

Nombreuses sont les activités humaines qui durant des décennies ont rejeté dans l'environnement des quantités importantes de micropolluants, faute de techniques et de réglementation stricte en matière de protection des sols. Ces micropolluants se sont accumulés au fil du temps au niveau des sols pour atteindre des teneurs supérieures à celles des fonds géochimiques. Les hydrocarbures, les produits chlorés et les métaux lourds sont les principaux polluants trouvés dans les sols contaminés [1].

Parmi les polluants organiques et inorganiques présents dans le sol, les hydrocarbures pétroliers sont majoritaires et méritent d'être mentionnés. Les hydrocarbures sont en général hydrophobes et pour certains, bio-réfractaires et récalcitrants. Ces derniers sont connus pour être toxiques, mutagènes, cancérigènes. En raison de leur hydrophobicité, les hydrocarbures pétroliers ont tendance à être adsorbés sur la matrice solide et la matière organique du sol constituant des réservoirs pour ces composés. Pour cette problématique, des techniques de dépollution sont nécessaires comme : extraction des vapeurs du sol (SVE), bioventilation, extraction par solvant, désorption thermique, tours d'aération, phytoremédiation, bioremédiation sur site et dans les décharges de déchets solides ont été utilisées. Beaucoup de ces procédés nécessitent de longues périodes de traitement et des coûts élevés, ce qui rend souvent le procédé irréalisable [2] et en particulier dans le cas de pollution par les HAPs, des PCBs, ... et/ou d'anciennes pollutions par les hydrocarbures.

Comme nouvelle alternative, les procédés d'oxydation avancés (POA) ont été mis en œuvre dans le but de dégrader et éliminer les composés organiques récalcitrants du sol. Le grand avantage est qu'il s'agit de processus destructeurs, dans lesquels le contaminant est dégradé par des réactions chimiques. Ces procédés d'oxydation avancée (POA) reposent sur la formation de radicaux hautement réactifs, en particulier le radical hydroxyle $\text{OH}\cdot$ et considérés comme efficaces pour la transformation des contaminants cible en produits biodégradables et/ou inoffensifs. Parmi les POAs, l'application des procédés (conventionnel, modifié ou like) de Fenton se démarque en raison de leurs potentiels très élevés pour oxyder les composés récalcitrants et leur simplicité à mettre en œuvre.

Ce travail porte sur l'enlèvement d'hydrocarbures pétroliers du sol dans le cas d'une ancienne pollution en appliquant un couplage de l'oxydation Fenton-like en utilisant le fer minéral zéro valent à pH neutre et l'oxydation biologique par biostimulation dans un réacteur semi pilote en phase solide. A cet effet, les rapports molaires C/N/P et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}/\text{EDTA}$ optimums déterminés lors de travaux antérieurs [3] ont été adoptés.

Notre présent travail est organisé de la manière suivante :

Une synthèse bibliographique, dont une partie est consacrée à la pollution des sols et les différents modes de traitement. Nous nous intéresserons au couplage de procédé d'oxydations Fenton-like et biologique pallier aux problèmes de toxicité de certains hydrocarbures, et les différents paramètres pouvant affecter l'efficacité du traitement.

Une partie expérimentale est scindée en deux parties :

- La première partie est consacrée à la présentation du matériel et des méthodes utilisées pour la caractérisation du sol et la détermination des différents paramètres d'étude pour le suivi de l'efficacité du traitement ;

- La deuxième partie porte sur l'ensemble des résultats obtenus dans le cas de la remédiation d'un sol pollué par les hydrocarbures selon différents protocoles de traitement.

Nous terminons ce travail par une conclusion générale et des perspectives.

Partie 1 : Etude bibliographique

Chapitre 1 :

***La pollution des sols par les
hydrocarbures pétroliers***

1. Pollution des sols par les hydrocarbures pétroliers

Les hydrocarbures sont les polluants organiques les plus fréquents, étant donné le rôle fondamental des produits pétroliers dans l'économie moderne et les quantités énormes utilisées dans le monde, en particulier pour la production d'énergie [4].

La pollution du sol par les hydrocarbures pose d'importants problèmes avec le développement de l'industrie pétrochimique et l'installation de nombreuses stations-service et de conduites souterraines. Bien que des progrès substantiels aient été accomplis ces dernières années pour réduire les rejets industriels à l'origine de pollutions, les accidents de pollution (déversements accidentels ou rejets non contrôlés dus à des pratiques inadéquates d'entreposage de résidus industriels, des fuites de réservoirs souterrains, des ruptures d'oléoducs...etc.) se produisent toujours et le nombre de sites contaminés est considérable. En effet, la pollution du sol constitue une source de risques permanents pour l'être humain et l'environnement (contamination du sous-sol et des eaux souterraines) en raison de son caractère toxique et insidieux [5].

1.1. Les hydrocarbures pétroliers

Les hydrocarbures pétroliers désignent un mélange de composés organiques présents dans des matières géologiques comme l'huile, le bitume et le charbon ou dérivés de ces matières. Les produits pétroliers rejetés dans l'environnement, tels l'essence, le pétrole brut et le carburateur, contiennent généralement entre des centaines et des milliers de composés dans des proportions variables [6].

Ces hydrocarbures sont classés en composés saturés ou insaturés qui peuvent être linéaires, ramifiés ou cycliques. Leurs structures moléculaires très variées influent sur leurs propriétés. Plus le nombre de carbone est important, plus la masse volumique, le point de fusion et le point d'ébullition seront élevés [7].

On distingue les alcanes, les alcènes, les alcynes et les composés aromatiques. Les alcanes (méthane, éthane, propane, butane, etc.) sont composés de liaisons simples, qu'elles soient aliphatiques ou cycliques. Les alcènes (éthylène, propène, butène, etc.) comportent des doubles liaisons carbone-carbone alors que les alcynes en comportent des triples. Les composés aromatiques possèdent des cycles à doubles liaisons alternées [7].

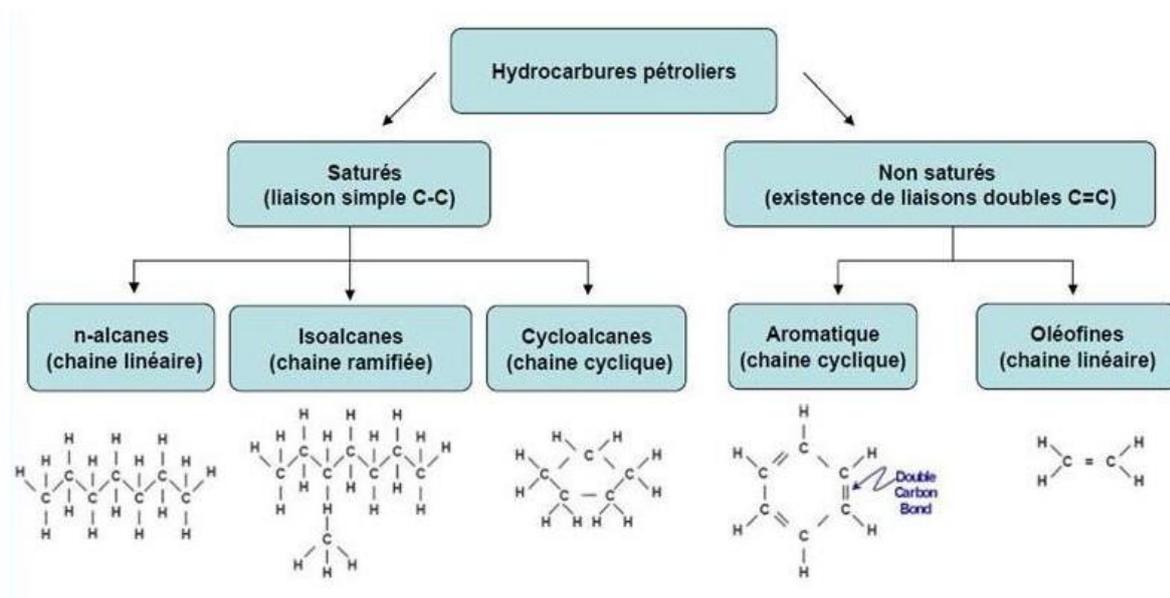


Figure 1.1: Structure chimique des hydrocarbures pétroliers.

1.2. Propriétés physico-chimiques des hydrocarbures pétroliers

Les propriétés physiques permettent de caractériser et de distinguer les hydrocarbures en plus de prédire leur effet sur l'environnement.

1.2.1. La densité

Elle est utilisée pour distinguer les hydrocarbures légers et lourds. Elle est aussi importante pour indiquer la flottabilité des hydrocarbures dans l'eau en cas de déversement. La plupart des hydrocarbures ont des densités comprises entre 0,7 et 0,99 à 15°C, et, par conséquent, flottent sur l'eau [8].

1.2.2. La solubilité

La solubilité est la capacité d'une substance à se dissoudre dans la colonne d'eau.

Les hydrocarbures pétroliers solubles sont essentiellement les composés aromatiques légers tels que le benzène. D'ailleurs, plus la proportion d'hydrocarbures légers sera importante, plus la solubilité du produit pétrolier dans l'eau sera significative [8].

1.2.3. La viscosité

La viscosité est la résistance à l'écoulement d'un liquide. Elle 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. Les hydrocarbures ayant une faible viscosité sont très fluides et se propagent rapidement [8, 9].

1.2.4. 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 [10].

1.2.5. 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 [11].

1.2.6. Le coefficient de partage octanol-eau (K_{ow})

Il est directement relié à la polarité et représente le rapport entre la concentration à l'équilibre d'un composé dans l'octanol et la concentration de ce même composé dans l'eau. Un composé est dit non polaire ou apolaire si $\log K_{ow} > 4$, polaire si $\log K_{ow} < 1.5$, et moyennement polaire si son $\log K_{ow}$ est compris entre ces deux valeurs. Ce coefficient est utilisé pour estimer la sorption d'une substance organique dans un sol [12].

1.2.7. Le coefficient d'adsorption au carbone organique (K_{oc})

Il caractérise la tendance d'un composé à être retenu par la matière organique du sol. Plus le K_{oc} est élevé plus le composé tend à quitter l'eau pour se fixer sur la matière organique qu'est présente en proportions variables dans l'ensemble des sols [10].

1.3. Devenir des hydrocarbures dans le sol

Lorsque des hydrocarbures sont déversés dans l'environnement, leur devenir dans le milieu va dépendre de types de polluants, leurs caractéristiques physico-chimiques, leurs quantités, et 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 [13]:

1.3.1. La mobilité

Les contaminants du sol ont la capacité de contaminer des surfaces importantes du milieu et ont tendance à se déplacer dans les eaux de surface, les eaux souterraines ainsi que dans l'air par des voies de dispersion multiples. Le transport des hydrocarbures à partir du sol se fait par les végétaux, la faune, la lixiviation, le lessivage, le ruissellement et la volatilisation (**Barriuso et al., 1996**) cité par [13].

Les polluants capables de migrer par ruissellement sont présents dans les 10 premiers centimètres du sol. Cela concerne les composés caractérisés par une solubilité élevée dans l'eau qui peuvent être entraînés en profondeur ou captés par les racines des plantes. Le benzène est considéré comme l'un des hydrocarbures les plus mobiles dans le sol, ayant une pression de vapeur et une solubilité élevée. Il peut se volatiliser à partir de la surface du sol et peut être entraîné vers les eaux souterraines par lixiviation.

1.3.2. La rétention ou la sorption

Après avoir pénétré dans le sol, une partie des hydrocarbures peut s'adsorber à la matrice du sol et être incorporée à sa matière organique. La présence d'argile et de la matière organique favorise la rétention des polluants organiques dans un sol. Plus la taille de la molécule est importante et plus grande est son hydrophobicité et plus son adsorption sur la matrice solide sera importante [13].

1.3.3. La volatilisation

C'est le passage d'une substance à l'état gazeux. Elle dépend de la pression de vapeur 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. Plus le taux d'humidité 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 [13].

1.3.4. La biodégradation

La biodégradation microbienne complète des hydrocarbures produit du dioxyde de carbone (CO₂), de l'eau ainsi que de petits alcanes et des hydrocarbures cycliques. La biodégradation

peut survenir en conditions aérobies ou en conditions anaérobies, par utilisation des sulfures ou du méthane [2].

Toutefois, en conditions anaérobies, la biodégradation des hydrocarbures apparaît plus lente. **Atlas et Bartha [2]** rapportent des taux de dégradation estimés compris entre 0,001 et 60 g/m³ par jour. Notons que les hydrocarbures complexes, tels que les alcanes ramifiés et les composés polycycliques (hydrocarbures aliphatiques et aromatiques polycycliques), nécessitent de multiples voies métaboliques pour être dégradés, ce qui est le plus souvent réalisé par un consortium de microorganismes [2]. Plus les structures moléculaires des hydrocarbures sont complexes, plus le taux de biodégradation diminue. Les alcanes sont les hydrocarbures les plus facilement biodégradés, en particulier ceux qui ont un petit nombre d'atomes de carbone, soit de 12 à 20. Les composés aromatiques se dégradent à une vitesse beaucoup plus lente que les alcanes, la vitesse de dégradation diminuant avec l'augmentation de la taille des molécules et la présence de groupements alkyles. Les alcanes ramifiés et multicycliques ainsi que les composés aromatiques substitués sont dégradés en dernier lieu. Enfin, les composés polaires du pétrole, tels que les résines et les asphaltènes, sont les plus résistants à la dégradation microbienne [2].

La biodégradation commence généralement entre la première et la deuxième semaine après le déversement. Elle est facilitée par les processus de transport et d'altération, tels que la dispersion naturelle qui augmente la surface de contact entre les hydrocarbures et les bactéries et les rend ainsi plus disponibles à la biodégradation [14].

1.4.Facteurs influençant la biodégradation

Un certain nombre de facteurs limitatifs influencent la biodégradation des hydrocarbures pétroliers :

1.4.1. Nature des hydrocarbures

Les hydrocarbures pétroliers diffèrent par leur susceptibilité aux attaques microbiennes. Ainsi, la vitesse de biodégradation est plus élevée pour les hydrocarbures saturés, viennent ensuite les aromatiques légères, les aromatiques à haut poids moléculaire et les composés polaires ayant la vitesse de dégradation la plus faible [15].

1.4.2. Nutriments

La biodégradation des hydrocarbures est limitée par la disponibilité de l'azote et du phosphore nécessaires aux micro-organismes présents en quantités insuffisantes dans les hydrocarbures.

L'efficacité de biodégradation la plus élevée des hydrocarbures pétroliers 50% a été observée pour un rapport (C : N :P) de (100 :10 : 1) [3].

Les hydrocarbures sont alors utilisés par les microorganismes comme source de carbone pour produire de l'énergie.

1.4.3. Structure et nature du sol

La structure et la nature de sol affectent les performances et l'efficacité du procédé biologique appliqué. Certains chercheurs ont observé que les agrégats de sols réduisaient l'efficacité de la biodégradation [16].

1.4.4. Humidité

Les processus métaboliques des micro-organismes requièrent un taux d'humidité minimal supérieur à 2% en masse. Des taux d'humidité du sol inférieurs à 2% limitent la croissance microbienne et les vitesses de biodégradation [5]. **Davis et Madsen [5]** ont observé dans le cas du toluène, que pour un taux d'humidité de 2%, il n'y avait pas de dégradation et que pour un taux de 14%, la dégradation est presque complète. Les taux d'humidité préconisés dans la littérature, varient selon les auteurs, **Ballerini [20]** propose 10%, **Davis et Madsen (1996)** proposent 14%, **Nano et al. (2003)** proposent un taux d'humidité supérieur à 15% tandis que **Sabaté et al. (2004)** cité par **Arrar [5]** suggèrent qu'il soit ajusté à 60% de la capacité de rétention d'eau du sol.

Un excès d'humidité peut affecter négativement l'activité microbienne en empêchant le mouvement de l'air et donc en diminuant la quantité d'oxygène disponible, source principale d'accepteurs d'électrons pour la majorité des micro-organismes du sol selon **Alexander [17]**.

1.4.5. Oxygène

Un petit volume occupé par l'air (10%) est généralement considéré comme nécessaire pour l'activité microbienne [10].

Une large fraction de la population microbienne du sol utilise l'oxygène comme accepteur terminal d'électrons dans son métabolisme. Dans les strates élevées du sol, les chemins de dégradation sont donc essentiellement aérobies selon **Sims et al. [17]**. Les niveaux d'oxygène dans le sol peuvent être maintenus :

- par la prévention de la saturation en eau.
- par la présence de sable.

- en évitant le compactage du sol.
- en limitant l'addition de produits carbonés [17].

La dégradation des hydrocarbures a lieu à la fois en présence et en l'absence d'oxygène. Cependant, les conditions aérobies sont plus favorables car les oxygénases sont les principales enzymes nécessaires à la dégradation. Les oxygénases fonctionnent en présence d'oxygène, de sorte que les taux de dégradation sont plus élevés dans des conditions aérobies que dans des conditions anaérobies [18]. Cela engendre une persistance des hydrocarbures beaucoup plus longue dans les couches imperméables que dans les couches aérées d'un milieu poreux [19].

1.4.6. pH

Le pH affecte tant les micro-organismes (fonctions cellulaires, transport au niveau de la membrane) que l'équilibre des réactions catalysées. La majeure partie des bactéries croissent à un pH neutre ou légèrement alcalin [20, 21]. Les valeurs de pH comprises entre 7,5 et 8,0 se situent dans un intervalle favorable au développement normal des micro-organismes et pour lequel la biodégradation des hydrocarbures est maximale [5].

1.4.7. Température

La biodégradation des hydrocarbures puisse se produire sur un large éventail de températures, le taux de biodégradation diminue généralement avec une température décroissante. Les taux de dégradation les plus élevés se situent généralement entre 30 et 40°C dans les milieux du sol [22].

Chapitre 2 :

***Techniques de traitement des sols
pollués***

2. Les procédés de traitements des sols pollués par les HP :

Les procédés de traitement des sols se répartissent en plusieurs catégories selon la nature du processus, à savoir :

- Les procédés physiques : le principe consiste à utiliser des fluides, présents dans le sol ou injectés, comme vecteur pour transporter la pollution vers des points d'extraction ou pour l'immobiliser.
- Les procédés thermiques : ils utilisent la chaleur pour détruire le polluant (ex : incinération), l'isoler (ex : désorption thermique, thermolyse, etc.), ou le rendre inerte (ex : vitrification, etc.).
- Les procédés chimiques : ils utilisent les propriétés chimiques des polluants à l'aide des réactions appropriés, pour les inerte (précipitation, etc.), les détruire (oxydation, etc.) ou les séparer du milieu pollué (surfactant, etc.).
- Les procédés biologiques : ils consistent à utiliser des micro-organismes, le plus souvent des bactéries, pour favoriser la dégradation totale ou partielle des polluants. Certains bioprocédés permettent aussi de fixer ou de solubiliser certains polluants.

Les procédés de traitement peuvent être [23] :

- Traitement Ex-situ (en dehors du site), qui implique l'excavation de l'environnement pollué et ses évacuations dans un centre de traitement adapté (par exemple, un incinérateur, un centre de stockage, etc.) ;
- Le traitement in situ correspond au traitement sans excavation, et dans ce cas le polluant est soit extraites ou décomposées ou fixées dans le sol ;

Les différentes techniques et modes de réhabilitation des sols pollués sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau 2.1 : Différentes techniques de réhabilitation des sols [5].

Catégorie de Traitement	Nature du traitement	Type de traitement	Efficacité sur les groupes de contaminant
Confinement	Physique	Confinement hydraulique (pompage)	Composés dissous dans les eaux souterraines
		Confinement physique	
In situ	Physiques	Venting /Extraction sous vide	
		Stripping Injection d'air ou de vapeur	Solvants chlorés volatils
		Extraction électrique	
	Biologiques	Bioventing	Volatils résiduels, Huiles et Lubrifiants Du gasoil
		Biofiltration	
		Bioslurping	
		Phytoremédiation	
	Thermiques	Désorption thermique Chauffage direct ou indirect	Volatils, Semi Volatils, Polychlorobiphényles, Phénols chlorés, Pesticides, Herbicides, Dioxines/Furanes, Cyanides
		Pyrolyse Chauffage direct ou indirect	
	Chimiques	Extraction par Solvant	Semivolatiles halogénés, Volatiles et Semi-volatiles non halogénés, PCB, Pesticides
		Immobilisation	
		Oxydation	
	Biologiques Biostimulation et/ou Bioaugmentation	Landfarming	Peu volatils
		Compostage	Peu volatils
		Biopile	Gasols, PCB
Bioréacteur			

2.1. Les procédés biologiques

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



Cette réaction peut se faire en conditions anaérobies ou aérobies, toutefois, la présence d'oxygènes accélère le processus de dégradation [15].

Les techniques de bioremédiation utilisent les propriétés dépolluantes de microorganismes (des bactéries essentiellement, mais également des champignons) endogènes ou exogènes au terrain contaminé et peuvent être subdivisées en plusieurs catégories selon le principe biologique ou mode de dépollution mis en œuvre. Elles reposent essentiellement sur :

➤ La biostimulation

Elle implique la modification de l'environnement pour stimuler les bactéries existantes capables de biorestauration. Cela peut être fait par l'addition de diverses formes de nutriments limitant et d'accepteurs d'électrons, tels que le phosphore, l'azote, l'oxygène, qui sont autrement disponibles en quantités assez basses pour contraindre l'activité microbienne [23, 24]. L'ajout d'éléments nutritifs, d'oxygène ou d'autres donneurs d'électrons et d'accepteurs au site coordonné afin d'accroître l'activité de population des microbienne naturelle disponible pour la biorestauration [25].

➤ La bioaugmentation

C'est la deuxième variante de la bioremédiation, où des micro-organismes dégradeurs sont ajoutés au sol pour aider les micro-organismes autochtones à diminuer ou enlever les contaminants. Différentes espèces microbiennes ont des capacités et des préférences enzymatiques différentes pour la dégradation des composés pétrole. Certains micro-organismes dégradent alcanes linéaires, ramifiés ou cycliques. D'autres préfèrent les mono-ou polynucléaires aromatiques, et d'autres dégradent conjointement alcanes et aromatiques [26].

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

2.1.1. Les procédés biologiques in situ

2.1.1.1. Bioventing

Cette technique est basée sur le pompage et l'injection pour fournir de l'oxygène sous forme gazeuse (air, oxygène, ozone), ou liquide (peroxyde d'oxygène) avec injection des nutriments dans la zone non saturée du sol. Dans ce système, La source d'oxygène est le principal inconvénient, car l'injection d'eau saturé en air n'est pas suffisante L'apport d'oxygène s'effectue de plus en plus en phase liquide surtout à partir de peroxyde d'hydrogène. Cependant, cette technique présente trois inconvénients majeurs : son coût, le caractère corrosif de peroxyde d'oxygène, qui attaque les puits d'injection [27].

2.1.1.2. Biosparging

Il 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. Cela permet de stimuler la biodégradation des polluants dissous dans l'eau ou piégés par capillarité dans les pores. L'air injecté dans le sous-sol est récupéré par aspiration. Le débit d'injection/aspiration doit être suffisamment faible pour permettre à la flore microbienne de dégrader les composés polluants entraînés par le courant d'air dans la zone non saturée [5].

2.1.2. Les procédés biologiques ex situ

2.1.2.1. Landfarming

C'est une technique plus élaborée qui repose selon **Ballerini (1999)** sur l'épandage du sol sur une surface plane imperméable en couches très fines de sorte à favoriser son aération naturelle. Un fertilisant est ensuite ajouté, soit sous forme d'engrais chimique, soit sous forme de fumier, et à intervalles réguliers, le sol est travaillé, retourné et biné, pour permettre son aération [5].

2.1.2.2. Compostage

Il consiste à mélanger les déchets à du compost et du fumier. Le tout est ensuite labouré afin de permettre le contact entre toutes les composantes et de conserver des conditions aérobies. Après le mélange, la matrice est recouverte par une membrane pour protéger la pile et encourager la croissance des bactéries [28].

2.1.2.3. Biopiles

Les biopiles sont une variante améliorée du procédé par épandage. La biodégradation par biopile agit dans un milieu où la température, l'oxygène et les nutriments sont contrôlés. Les matières solides contaminées sont disposées sur une surface imperméable en piles de 2 à 3 mètres d'épaisseur (figure 2.1). Les piles sont aussi recouvertes d'une toile étanche. Un système de tuyauterie, placé à l'intérieur des piles, distribue les nutriments et les substances nécessaires à la dégradation des contaminants. Un autre système de tuyauterie sert à capter les composés organiques volatils pour un traitement secondaire. Les biopiles permettent de traiter efficacement les sables et les graviers contaminés par des hydrocarbures légers à moyennement lourds selon **Cloutier(1998)** [28].

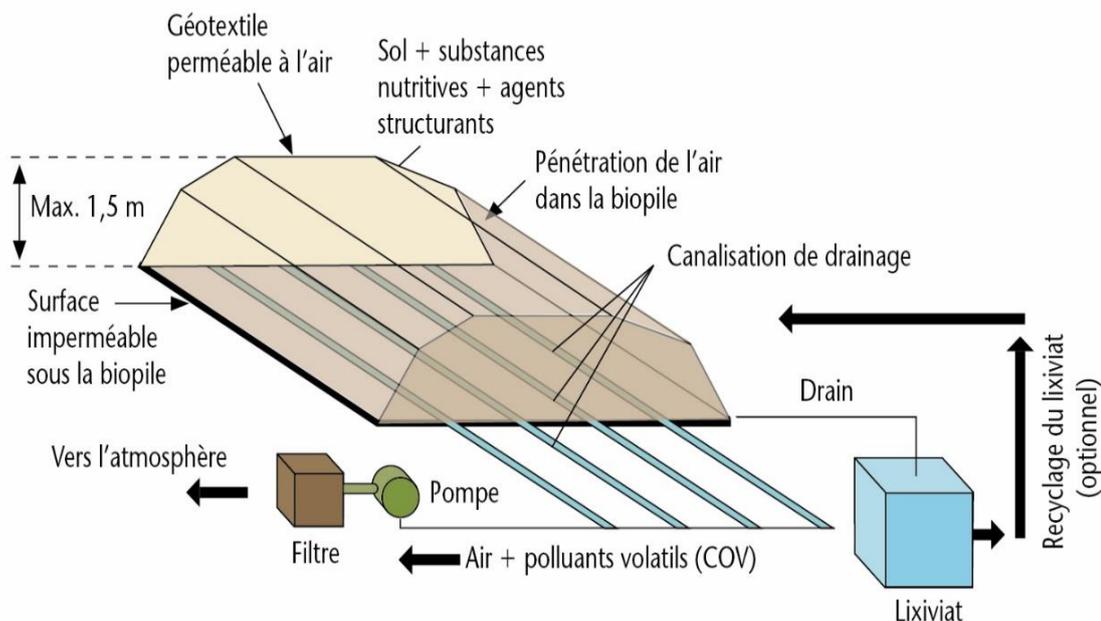


Figure2.1 : Illustration de la technologie de la biopile pour le traitement des sols contaminés excavés [29].

2.1.2.4. Bioréacteurs

Ce sont des systèmes généralement composés de réservoirs contenant une biomasse fixe ou en suspension et qui opèrent en conditions aérobies ou anaérobies. Les matières contaminées peuvent être mélangées avec de l'eau pour réduire la charge polluante et former une boue [28].

Les bioréacteurs sont particulièrement utilisés lorsque la pollution est intense et que les micro-organismes ont des difficultés à se développer dans des conditions non contrôlées selon **Gallego et al. (2001)** et **Troquet et al. (2003)** cités par **Arrar [5]**. Ces réacteurs fonctionnent soit en continu soit en discontinu, les temps de séjour variant avec la biodégradabilité des polluants. Ils peuvent traiter des liquides, des boues et des sols contaminés par des composés de poids moléculaires élevés, tels que l'essence, le diesel et les huiles lubrifiantes.

➤ Bioréacteurs type boues activées

Le sol contaminé est tout d'abord traité pour séparer les grosses particules de sol et les roches des particules fines (les contaminants adhérant généralement à ces dernières) puis est mélangé avec de l'eau. Les boues sont acheminées dans une série de bassins d'aération où sont introduits différents éléments en fonction de la décontamination à effectuer.

L'utilisation de ce bioréacteur est avantageuse car elle permet d'accélérer considérablement la vitesse de dégradation des polluants, les conditions environnementales étant contrôlées et la biodisponibilité, de ce fait, augmentée [30]. Cette technologie offre donc un potentiel intéressant pour le traitement des polluants récalcitrants tels les PCBs, les HAPs, ... [31].

➤ Bioréacteurs en phase solide

Dans ce type de bioréacteurs, l'eau est introduite pour maintenir un taux d'humidité convenable. Il est peu coûteux, il exige une faible quantité d'énergie pour l'aération forcée ce qui rend la bioremédiation en phase solide plus attrayante car plus rentable même lorsque les durées de traitement sont très longues. Toutefois, l'enlèvement non uniforme des hydrocarbures, les faibles cinétiques et taux de biodégradation ; attribués à une distribution non homogène des nutriments et des micro-organismes dans le sol ; réduisent souvent l'efficacité de traitement en phase solide [30].

2.2. Les procédés d'oxydation avancée (POAs)

Les POAs sont basés sur la formation de radicaux hydroxyles ($\text{OH}\cdot$), hautement oxydants et capables de réagir avec pratiquement toutes les classes de composés organiques, comme le montre le tableau 2.2 [32, 33].

Bonnard [2] rapportent que ces procédés ont été utilisés comme alternatives prometteuses dans le traitement des effluents et/ou dans la dépollution de sols contaminés par des substances hautement toxiques et récalcitrantes.

L'efficacité du POA dépend essentiellement de trois facteurs, en l'occurrence la production du radical généré, la réactivité du radical généré, et la capacité de réaction entre le substrat radical formé et l'oxygène moléculaire présent dans le milieu [34].

Les POAs ont beaucoup d'avantages :

- Ils minéralisent le polluant et pas seulement le transfert de phase ;
- Ils sont largement utilisés pour les composés organiques récalcitrants ;
- Ils transforment les produits réfractaires en composés biodégradables ;
- Ils peuvent être utilisés avec d'autres procédés (pré et post traitement) ;
- Ils ont un fort pouvoir oxydant, avec une cinétique de réaction élevée ;
- En utilisant suffisamment d'oxydant, ils minéralisent le contaminant et ne forment pas de sous-produits ;

- Ils n'ont pas de sélectivité ; qui peut oxyder les espèces indésirables comme la matière sol organique et changer les états d'oxydation des métaux (Cr (III) \rightarrow VI) ;

2.3.1. Le radical hydroxyle (OH•)

Le radical hydroxyle à un potentiel d'oxydation thermodynamique élevé, comme le montre le tableau 2.3. De plus, la plupart des contaminants environnementaux réagissent 106 à 109 fois plus rapidement avec le radical hydroxyle qu'avec l'ozone par exemple ou un oxydant conventionnel **selon Oussi et al. (1997)** cité par **Bonnard [2]**.

Tableau 2.2: Potentiel d'oxydation de certains oxydants [35, 36]

Agent d'oxydation	Potentiel d'oxydation (V)
Radical hydroxyle (OH•)	2,80
Ozone (O ₃)	2,07
S ₂ O ₈ ²⁻	2,01
O ₂	1,23
Peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂)	1,77
Radical peroxyde (OOH•)	1,70
Permanganate (KMnO ₄)	1,67
Cl ₂	1,50
Chlore	1,36
Brome	1,09
Iode	0,54

Le radical (OH•) est le principal intermédiaire réactif, responsable de l'oxydation de la plupart des composés organiques. Les radicaux (OOH•) et O₂⁻ sont également impliqués dans ces processus de dégradation, mais ils sont moins réactifs [34]. Le radical hydroxyle réagit par addition dans les doubles liaisons des composés organiques, par élimination de l'hydrogène d'un groupe alkyle ou hydroxyle, ou par transfert d'électrons.

Ils réagissent également avec l'oxygène moléculaire, générant un radical peroxyde et amorçant une séquence de réactions de dégradation qui peuvent conduire à une minéralisation complète du contaminant ou à la formation d'intermédiaires plus biodégradables [37].

Les radicaux OH peuvent attaquer les cycles aromatiques dans des positions occupées par un groupe d'halogènes, générant des phénols substitués. Bien qu'il s'agisse d'un radical hydroxyle

très réactif, il réagit lentement avec certains composés, tels que l'acétique, le maléique et l'oxalique [34].

2.2.1. Classification des procédés d'oxydation avancé

Les POAs peuvent être classés en deux grands groupes (tableau 2.4) [38], les systèmes homogènes ou hétérogènes :

- Les systèmes homogènes peuvent impliquer des réactions avec l'ozone (O_3), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) avec ou sans lumière UV. Dans des systèmes homogènes, les catalyseurs sont dissous dans la masse liquide.
- Les systèmes hétérogènes utilisent les semi-conducteurs photosensibles à l'état solide qui, au contact de la masse liquide, catalysent la réaction de génération du radical $OH \cdot$

Tableau 2.3: Procédés d'oxydation homogènes et hétérogènes [38]

Homogènes		Hétérogènes	
Avec rayonnement	Sans rayonnement	Avec rayonnement	Sans rayonnement
O_3/UV	O_3/ H_2O_2	TiO_2/UV	Electro-Fenton
H_2O_2/UV	$O_3/ OH \cdot$	$TiO_2/H_2O_2/UV$	-
$O_3/H_2O_2/UV$	H_2O_2/Fe^{2+} - Reactif de Fenton		
Photo-Fenton	$S_2O_8^{2-}$	-	-
	ClO_2	-	-
	$KMnO_4$	-	-

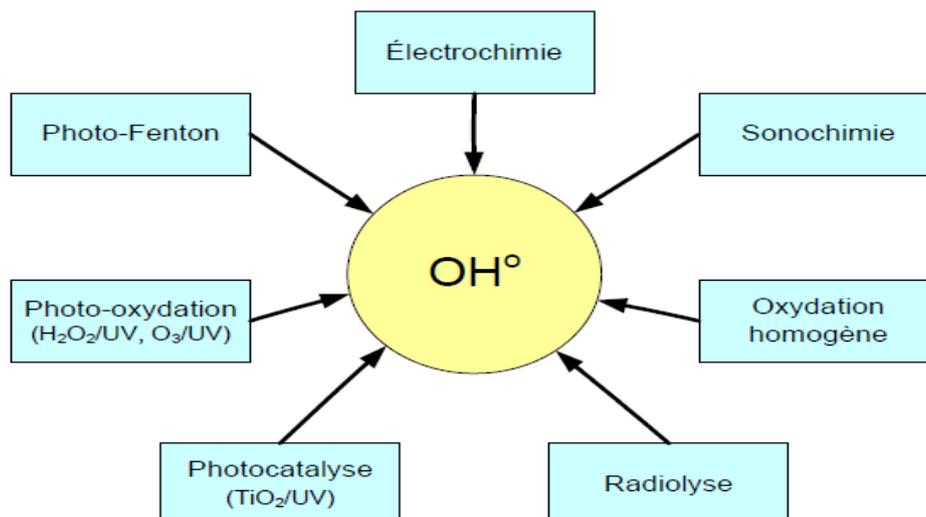


Figure 2.2: différents procédés d'oxydation avancée [39]

2.2.2. Les procédés Fenton

La réaction Fenton se fait généralement en présence de peroxyde d'hydrogène et de fer (sous forme ionique ou métallique) comme catalyseur pour générer le radical hydroxyle (OH^\bullet), ce dernier est extrêmement réactif et responsable de l'oxydation des polluants [36].

L'utilisation de H_2O_2 et des sels de fer présente beaucoup d'avantages comparé à d'autres oxydants dans la mesure où le peroxyde d'hydrogène est relativement peu coûteux, facile à gérer et ne pollue pas l'environnement. Les sels de fer sont aussi peu coûteux et ne constituent pas un problème pour l'environnement. Aucune toxicité n'a été observée chez l'homme, et ce même à des doses élevées de fer [40], contrairement aux autres sels qui sont toxiques même à l'état de traces.

Dans le cas où la réaction de Fenton est conduite jusqu'à l'étape ultime, les composés organiques sont transformés en dioxyde de carbone et en eau. Dans le cas d'une oxydation partielle, les sous-produits de dégradation sont biodégradables. L'efficacité des procédés de Fenton dépend de plusieurs facteurs dont le pH, la concentration en fer et en peroxyde d'hydrogène et de la concentration initiale des polluants [36].

On distingue plusieurs types de traitement Fenton, selon que le processus catalytique soit en milieu homogène (Fenton conventionnel et modifié) ou hétérogène (Fenton-like) selon Gan et al. [36].

2.2.2.1. Traitements Fenton conventionnel et modifié

Les traitements par Fenton conventionnel et modifié sont tous les deux basés sur une réaction entre le peroxyde d'hydrogène et les ions Fe^{2+} , (2et 3) mais la différence entre les deux méthodes se situe principalement dans les conditions de pH du milieu réactionnel. Le Fenton conventionnel est conduit dans un milieu très acide, le pH optimal se situant entre 2 et 3.



Dans les systèmes de sols, cette réaction de Fenton conventionnel à faible pH produit des impacts négatifs sur les propriétés et la qualité du sol et est incompatible avec la végétalisation ou la biodégradation subséquente selon [36]. Par conséquent, la réaction de Fenton a été modifiée (d'où l'appellation Fenton modifié) pour étendre son champ d'application au pH du sol anti facial qui est à un état approximativement neutre. Dans ces conditions, le fer est susceptible de précipiter et former des hydroxydes de fer induisant ainsi une faible activité catalytique. A cet égard, des agents chélates biodégradables ont particulièrement suscité beaucoup d'intérêt.

Les agents chélates sont capables de dissoudre la précipitation de fer en formant des complexes, ou d'empêcher sa précipitation [36].

Les radicaux hydroxyles peuvent oxyder les composés organiques par abstraction d'atomes d'hydrogène sur des chaînes hydrocarbonées saturées, sur lesquelles des sites radicalaires sont créés et où l'oxygène pourra ensuite attaquer. Ce processus mène à la rupture homolytique d'une liaison (4)



Ces radicaux organiques peuvent encore réagir avec le peroxyde pour générer plus de radicaux OH^{\bullet} (5)



Les ions Fe^{3+} peuvent réagir également avec les radicaux organiques R^{\bullet} pour donner des composés moins toxiques (6)



2.2.2.2. Traitement Fenton-like (FL)

Toute réaction de Fenton qui n'utilise pas de catalyseur homogène Fe^{2+} dissoute est défini comme étant une réaction de Fenton-like. La réaction de Fenton-like peut être catalysée par des catalyseurs hétérogènes à des pH au voisinage de la neutralité et parfois à des pH plus élevés., y compris Fe^{3+} , des oxydes de fer natifs ou ajoutés ou certains métaux de transition. À ce jour, l'étude de l'oxydation de Fenton-like sur les sols contaminés par les HAP est limitée à l'utilisation de fer natif comme catalyseur. Les oxydes de fer présents dans la matrice du sol telle que le goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$), l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), la magnétite (Fe_3O_4) et la ferrihydrite ($\alpha\text{-Fe}_{10}\text{O}_{15}9\text{H}_2\text{O}$) sont tous capables de catalyser H_2O_2 [41]. Lorsque H_2O_2 est fourni, le fer sur les surfaces internes de la structure du sol subit un cycle redox pour produire les radicaux OH. Ces réactions non-chaînes comme illustré ci-dessous sont différentes des réactions Fenton [36].



La réaction commence par la formation d'un complexe de surface entre H_2O_2 et les oxydes de fer. Cette étape est suivie d'un transfert d'électron à l'intérieur du complexe, menant aux radicaux Fe^{2+} et HO_2 [36].

Ensuite, ce complexe se dissocie et en raison de la forte réactivité du radical, cette dissociation est irréversible. Les espèces réductrices générées en réaction de Fenton-like seront alors s'oxydent où réduire les contaminants de HAPs dans la phase aqueuse [36, 41, 42]. Lorsque les contaminants sont constamment éliminés de la phase aqueuse, le gradient de concentration augmente et cela améliore le transfert de masse de la phase solide à la phase dissoute [36].

Sur la surface de l'oxyde de fer, le taux moyen de réaction du H_2O_2 est bien inférieure à sa vitesse de diffusion à travers les films externes ou les pores internes selon certains chercheurs [36, 43]. Par conséquent, le processus d'oxydation est susceptible d'être limitée par les

réactions intrinsèques de H_2O_2 sur les surfaces d'oxydes plutôt que le taux de transfert de masse de H_2O_2 aux surfaces [36, 43].

2.2.3. Les facteurs influençant la Fenton

2.2.3.1. Influence du pH

De nombreux travaux ont porté sur les procédés Fenton. **Boye et al.** [44] ont montré qu'un pH proche de 3 semble être la meilleure valeur pour une dégradation optimale des polluants organiques. En effet, des valeurs de pH très acide (< 2) favorisent la complexation du Fe^{3+} et du Fe^{2+} par H_2O_2 et entraînent une diminution de la concentration de ces ions dans le milieu réactionnel. Pour des valeurs de pH plus élevées (> 4), les ions ferriques se précipitent sous forme de hydroxyde de fer $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Ce précipité étant très stable, la réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} devient très lente et la régénération de Fe^{2+} , comme initiateur de production de radicaux, devient l'étape cinétiquement limitante du procédé [44].

En présence d'agents chélates, le pH a tendance à diminuer en favorisant la stabilisation du peroxyde d'hydrogène (qui est typiquement stabilisé à pH acide). Sauf dans le cas de l'Éthylène diamine tétra acétate EDTA où le complexe EDTA-fer est très stable même dans l'environnement naturel du pH du sol et ce grâce à sa structure cyclique intrinsèquement forte à cinq éléments [45]. En général, l'EDTA est le seul agent chélate qui n'a produit aucune réduction pertinente de la décomposition du peroxyde d'hydrogène. La dépollution des sols contaminés par Fenton a montré une augmentation de la dégradation liée à l'addition d'EDTA comme agent chélate. Cette amélioration est due à la désorption du polluant piégé produit par l'addition de l'agent chélate et sa capacité à complexer les métaux naturels du sol [45].

2.2.3.2. Influence de la température

La température agissant de manière positive sur la cinétique des réactions, une température suffisante est nécessaire pour que les réactions d'oxydation aient lieu. Toutefois, l'absence d'influence de ce paramètre a été notée lors de l'oxydation de l'acide p-hydrobenzoïque (gamme de 11 à 41°C) [46]. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'étape d'initiation du mécanisme radicalaire ne nécessite qu'une faible énergie d'activation. Aussi, il a pu être montré qu'une température de +4°C inhibait la minéralisation du benzo[a]pyrène [47]. Celle-ci devient possible partiellement à +24°C. Par contre, l'augmentation de la température (i.e. +40°C et +68°C) diminue le pourcentage de benzo[a]pyrène minéralisé, en accord avec le fait que les réactions de minéralisation sont exothermiques. Aussi, une température proche de

l'ambiante semble-telle la plus appropriée, ce qui pourrait d'ailleurs justifier le fait que la plupart des études sur le système Fenton sont menées à température ambiante [44].

2.2.3.3. Influence de la concentration du catalyseur

Il a été montré dans de nombreuses études, qu'une forte concentration de catalyseur (Fe^{2+}) dans la solution n'est pas en faveur d'un meilleur taux de minéralisation. L'influence d'une forte concentration de fer comme catalyseur a pour conséquence une diminution de l'efficacité due à la réaction parasite (13) entre et Fe^{2+} [44].



2.2.3.4. Influence du rapport des ions ferreux / peroxyde d'hydrogène

Le rapport $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ est un facteur important pour le dosage des ions ferreux et du peroxyde d'hydrogène dans l'oxydation Fenton. Certains chercheurs ont étudié ces relations et les ont classés en trois catégories en fonction de la quantité du rapport $[\text{Fe}^{2+}]_0/[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ (la concentration initiale de Fe^{2+} par rapport à la concentration initiale de H_2O_2). Leurs résultats sont résumés ci-dessous [48]:

- quand le rapport $[\text{Fe}^{2+}]_0/[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ est élevé (≥ 2). La réaction de Fenton commence en produisant le radical hydroxyle (OH^{\bullet}) de la réaction entre l'ion ferreux et le peroxyde d'hydrogène.

- lorsque le rapport $[\text{Fe}^{2+}]_0/[\text{H}_2\text{O}_2]_0=1$, indépendamment de la présence de matières organiques, le peroxyde d'hydrogène transforme tout ion ferreux en ion ferrique.

- lorsque le rapport $[\text{Fe}^{2+}]_0/[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ est faible (< 1), en l'absence de RH, une lente décomposition du peroxyde d'hydrogène se produit causée par l'ion ferrique, qui induit des réactions radicalaires en chaîne (système ferrique) immédiatement après le premier appauvrissement rapide en peroxyde d'hydrogène. Toutefois, la présence de RH empêche pratiquement la décomposition du peroxyde d'hydrogène par l'ion ferrique (système ferrique), la quantité de peroxyde d'hydrogène décomposée induite par l'ion ferreux initial (système ferreux) en présence de RH, est inférieure à celle en l'absence de RH.

2.2.3.5. Influence des ions inorganiques

La présence des ions inorganiques en milieu réactionnel peut aussi inhiber la réaction de Fenton. Cette inhibition est due à deux phénomènes :

- un piégeage des radicaux par des ions tels que Cl^- , Br^- , F^- , SO_4^{2-} ou PO_4^{3-} ;

- un phénomène de complexation des espèces libres (Fe) et Fe (III). Par contre, les ions ClO_4^- et NO_3^- n'exercent aucun effet négatif sur la réaction de Fenton. L'utilisation des acides HClO_4 ou HNO_3 pour ajuster le pH du milieu réactionnel avant traitement peut donc permettre d'augmenter l'efficacité du procédé [49, 50].

2.2.3.6. Caractéristiques du sol

Les propriétés du sol telles que la porosité, l'hétérogénéité, et la teneur en matière organique du sol peuvent influencer sur le rendement de la réaction Fenton. Il a été montré qu'une trop grande teneur en matière organique pouvait réduire de l'efficacité du traitement par Fenton, non seulement en encourageant la sorption des HAP mais aussi, en fixant une partie des radicaux hydroxyles [51].

2.3.Fenton combiné à un traitement biologique

Compte tenu des difficultés pour remédier les sols hautement contaminés, des coûts élevés pour réduire la contamination des sols à un faible niveau et des effets de certains réactifs et/ou de métabolites inhibiteurs sur l'activité de dégradation microbienne, les systèmes de traitement combiné peuvent être nécessaire [52]. Aussi, pour pallier aux problèmes des performances des procédés biologiques d'une part, qui pour la plupart ne sont pas efficaces dans le cas des composés persistants ou hautement toxiques [53, 54] ou encore ne sont pas économiquement intéressantes, leur niveau d'efficacité n'étant pas encore au point et d'autre part, l'inconvénient des effets chimiques de la réaction de Fenton, des procédés combinés d'oxydation Fenton et biologique ont été développés. Ces derniers traitements, pour l'assainissement des sols contaminés, montrent de meilleures performances et efficacité de traitement comparée à chacune des méthodes utilisées seule.

L'élimination des hydrocarbures pétroliers totaux (TPHs) du sol par oxydation Fenton modifiée, en utilisant Fe (III) chélaté avec de l'acide nitrilotriacétique selon un rapport catalyseur/ agent chélate molaire de 1/1, et par biostimulation était de 88,9% contre 55,1% dans le traitement biologique seul [55]. La quantité et l'activité des microorganismes indigènes ont également augmenté dans le cas du traitement intégré Fenton-biostimulation comparé aux traitements par biostimulation et Fenton seul [39].

2.4.Revue des travaux sur la dégradation par traitement combiné des HAP dans le sol

Surabhi et al. [55] ont utilisé le *Fusarium solani*, champignon présent naturellement dans le sol contaminé par le pétrole, pour la restauration du sol contaminé par les hydrocarbures. Les résultats du traitement combiné chimique-biologique (bioaugmentation) a montré un taux de dégradation hydrocarbures de 75% tandis que le traitement biologique seul après un mois d'incubation a donné un taux de dégradation de 61%. Le traitement Fenton a donné seulement 34% et 57% de conversion respectivement un après 5 et 10 jours.

Une étude de traitement combiné de Fenton et oxydation biologique pour la réhabilitation d'un sol contaminé par l'huile de créosote pourrait atteindre 43 à 59% d'enlèvement des HAPs alors que l'incubation seule ne donne que 22 à 30% de dégradation [55].

Lu et al. [52] ont étudié la combinaison d'un prétraitement de type Fenton (addition de H_2O_2 séquentielle, rapport molaire optimal $H_2O_2/Fe^{3+} = 300/1$) avec la biodégradation pour améliorer l'élimination des contaminants résiduels après compostage d'un sol hautement contaminé par le pétrole. À la fin du traitement de type Fenton, les matières organiques extractibles au dichlorométhane (TEO) ont diminué de 32,7%, et la toxicité du sol a été grandement réduite dans le processus de pré-oxydation avec une perte significative du nombre de micro-organismes du sol. Le traitement biologique subséquent a permis une élimination de 50,6% de TEO [52].

Nam et al. [17] ont utilisé le traitement combiné de la réaction de Fenton modifiée et de la biodégradation pour dégrader les HAPs dans le sol d'une usine de gaz manufacturé, et plus de 70% des HAPs ont été dégradés. Au cours d'un traitement couplé abiotique-biotique du sol contaminé par le Trinitrotoluène (TNT), la minéralisation du TNT dans le sol est passée de 12% à 73%, comparativement au traitement abiotique.

Palmroth et al. (2006) cité par [52] ont expérimenté le prétraitement de Fenton-like sur le sol sans addition de fer et ont observé l'enlèvement accru de HAPs a été dans le traitement intégré Fenton-biostimulation.

Piskonen et Itävaara (2004) cité par [19] ont montré que l'addition de surfactant réduisait la minéralisation des HAPs dans le traitement biologique-Fenton par rapport à l'absence de surfactant. A l'inverse, **Nadarajah et al. (2002)** cité par [51] ont trouvé que l'addition de surfactant améliorait l'efficacité d'enlèvement des HAP sur le traitement seul de Fenton et le prétraitement Fenton couplé à la biodégradation, mais qu'il avait peu d'effet sur la biodégradation.

Pradhan et al. (1997) cité par [52] ont indiqué que le traitement biologique – Fenton-biologique effectué à l'échelle pilote était de 70% plus efficace que la biorestauration conventionnelle. Cette méthode intégrée a également réduit le niveau de toxicité dans le sol d'environ 50 fois [52].

D'autre part, **Brown (1997)** cité par [58] a indiqué que 84% de la destruction des HAP cancérigènes à l'échelle pilote de traitement biologique – chimique– biologique pourrait être atteinte. L'augmentation du temps de contact a amélioré l'efficacité de dégradation des HAPs dans la première étape biologique et la deuxième étape d'oxydation de Fenton, qui suggère que le troisième traitement biologique n'était pas nécessaire [52].

Kulik et al. [57] a également montré que le traitement chimique et biologique combiné était plus efficace dans l'élimination des HAP dans les sols contaminés par la créosote que l'un ou l'autre seul. Ils ont également mis en évidence que la libération d'oxygène pendant la décomposition du peroxyde d'hydrogène dans le sol pourrait stimuler l'activité biologique aérobie. L'application d'un traitement de pré-oxydation Fenton-like de 24 heures et de biodégradation pour l'assainissement du sable contaminé par la créosote a montré une remarquable élimination globale des HAPs. En effet, l'oxydation par le peroxyde d'hydrogène avec et sans ions ferreux supplémentaires (H_2O_2 /sable= 0,043/1 dans les deux cas) et les 8 semaines subséquentes d'incubation ont entraîné une dégradation des HAP de 94 et de 85,5%, respectivement. Le traitement biologique génère 20,5 et 16,5% de dégradation additionnelle des HAPs pour le sable pré-traité au peroxyde d'hydrogène, avec et sans supplément de catalyseur, respectivement). De plus, la pré-oxydation des HAP conduit à des produits d'oxydation plus solubles dans l'eau et facilement accessibles aux micro-organismes [56].

Kulik et al.[57] ont également démontré que la dégradation totale des HAPs par les micro-organismes a été améliorée après la pré-oxydation du sol contaminé par la production d'intermédiaires, qui avaient une meilleure biodisponibilité que les composés initiaux.

Manzano et al. [58] ont adopté l'oxydation Fenton modifié (FM) suivie par biodégradation aérobie dans le but de la minéralisation des PCB. Le prétraitement FM n'a pas entraîné la minéralisation des PCB mais a généré une série de produits solubles dans le surnageant. Après 15 jours, la biodégradation aérobie subséquente produit 72 % des produits minéralisés générés à partir de processus Fenton.

Valderrama et al. (2009) cité par [59] ont indiqué que l'efficacité du traitement Fenton-biologique dépendait de l'étape de pré-oxydation. Le rapport optimal de H_2O_2 /Fe pour le processus combiné de 20/1 avec un excès de H_2O_2 réduit l'efficacité du traitement biologique.

Cela suggère que la pré-oxydation chimique plus agressive ne favorise pas le traitement biologique subséquent. Ils ont également montré que l'efficacité de biodégradation était influencée par l'hydrophobicité des HAPs. Les HAPs tricycliques étaient plus sensibles au traitement, tandis que les HAPs de haut poids moléculaire ont été éliminés de manière moins efficace. Le traitement combiné a entraîné une élimination maximale de 75% des HAPs avec 30% d'augmentation due à la biodégradation.

Partie 2 : Etude expérimentale

Chapitre 3 :

Matériels et méthodes

Cette partie est consacrée à la description du matériel et des méthodes utilisées pour la caractérisation physico-chimiques et biologique du sol à traiter et la détermination des paramètres de suivi de son traitement.

3. Description du dispositif expérimental et étude de sol

3.1. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental mis en place est un réacteur à un seul jet semi-pilote cylindrique de diamètre ($\varnothing=20\text{cm}$). Il est constitué d'un bac d'alimentation de sol en nutriments juste au début (solution de NH_4Cl et KH_2PO_4) (1), une colonne contenant le sol pollué (2), qui repose sur une couche de gravier (3) permettant l'homogénéisation de la dispersion de l'air. Et la dernière colonne est remplie d'eau (4) pour assurer l'humidification de l'air. Le dispositif est lié à une pompe d'injection d'air (6) qui elle aussi est liée à un bac contenant de NaOH pour piéger le CO_2 (5).

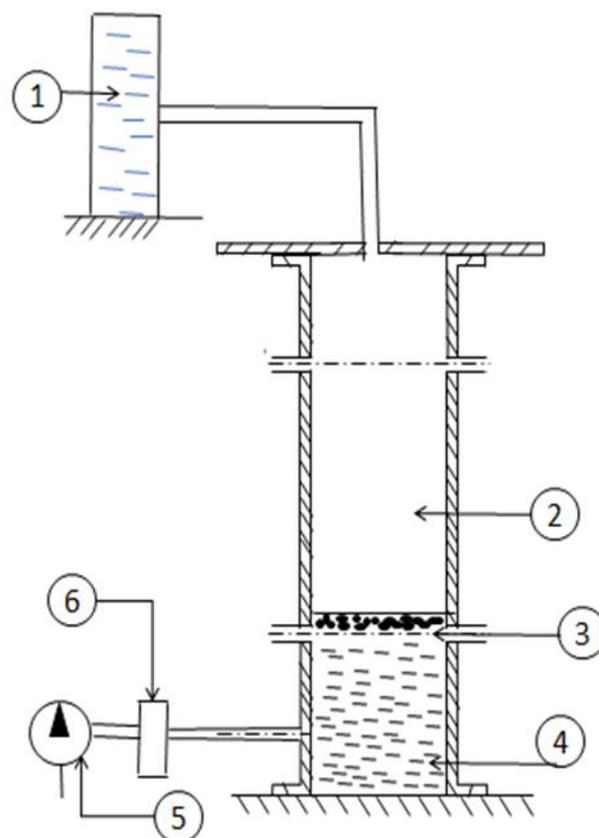


Figure 3.1: Dispositif expérimental

3.2. Etude du sol

Le sol étudié provient d'un prélèvement effectué en 2012 à l'école nationale polytechnique d'Alger, selon la norme **AFNOR X31100** à une profondeur de 20 cm. Le sol tamisé avec un tamis de 0,8 mm d'ouverture a été pollué par du gasoil usé au niveau du Laboratoire des Sciences et Techniques de l'environnement (LSTE) du département Génie de

l'environnement. Le sol a été conservé à une température de 4°C jusqu'à son utilisation (annexe 1).

3.3. Caractéristiques physico-chimiques et biologiques du sol

3.3.1.1. Potentiel d'hydrogène (pH)

Le pH du sol est déterminé selon la norme (NF ISO 10 390). 5g de sol sont mélangés avec 50 ml d'eau distillée. Le mélange est agité pendant quelques minutes, puis laissé reposer durant 2 heures. La lecture est ensuite effectuée à l'aide d'un pH-mètre.

3.3.1.2. Taux d'humidité

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

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

Avec :

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

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

Hu : taux d'humidité (%)

3.3.1.3. Nutriments

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

➤ Nitrites

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

➤ **Nitrates**

Selon la norme (NF T 90 102), les nitrates sont transformés en dérivés nitro-phénolsulfoniques colorés au moyen d'acide sulfophénique (méthode de réactif sulfophénique) (annexe 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-mercure de potassium alcalin) avec formation d'un composé de coloration variant du rouge au brun. L'ajout dans le milieu réactionnel de tartrate double de potassium et de sodium a pour rôle d'éviter la formation d'un trouble dû à l'interférence du calcium et du magnésium présents dans la solution du sol (annexe 2).

➤ **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'antimonyl-phosphomolybdate qui, après réduction par l'acide ascorbique, donne un complexe de molybdène fortement coloré en bleu susceptible d'un dosage colorimétrique à la longueur d'onde $\lambda = 800 \text{ nm}$.

3.3.1.4. Dénombrement des microorganismes totaux

Cette analyse est basée essentiellement sur le dénombrement des microorganismes présents dans un échantillon du sol, en utilisant la méthode de dilution et ensemencement sur boîte de pétri.

3.3.1.4.1. Préparation des échantillons

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

tube pour être transféré dans un deuxième tube pour obtenir une suspension diluée à 10^{-2} , et ainsi de suite.

➤ **Ensemencement sur boîtes de Pétri**

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

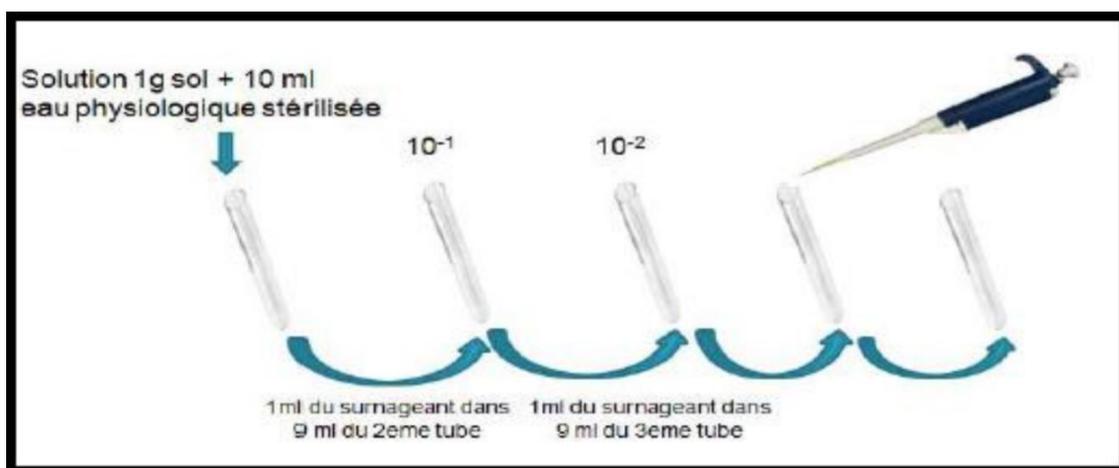


Figure3.2: Dénombrement par ensemencement sur des boîtes pétri

3.3.1.5. Hydrocarbures pétroliers totaux (TPHs) du sol

L'extraction des hydrocarbures du sol a été réalisée dans un extracteur ultrason (Bioblock 88155) à une température de 40°C en utilisant du dichlorométhane comme solvant par la méthode de bi-lavage. Le mélange (dichlorométhane + extrait) est filtré au préalable, la détermination des hydrocarbures totaux (TPH) du sol est réalisée par pesée de l'extrait recueilli après évaporation du solvant en utilisant un rotavapor (firmBuchiRotavapor R II).

Après la pesée de l'extrait et la détermination du TPHs, le rendement d'élimination des TPHs (R(%)) est calculé, selon l'équation suivante :

$$R (\%) = \frac{[\text{TPH}]_0 - [\text{TPH}]_t}{[\text{TPH}]_0} \times 100$$

$[\text{TPH}]_0$: la concentration initiale des TPHs ;

$[\text{TPH}]_t$: la concentration des TPHs à l'instant 't'.

Chapitre 4 :
Résultats et discussion

4. Résultats et discussion

L'objectif principal de ce travail est d'étudier l'influence du couplage d'un traitement chimique par oxydation Fenton-like et d'un traitement biologique par stimulation des microorganismes, sur l'efficacité de l'élimination d'une ancienne pollution du sol (3%) par les hydrocarbures pétroliers à l'échelle semi pilote. En appliquant les conditions optimales des rapports molaires C/N/P et H₂O₂/Fe/EDTA obtenus lors des travaux antérieurs.

4.1. Mise en marche d'un réacteur

6 Kg de sol sont introduits dans le réacteur à jet en phase solide. Le sol est initialement amendé en azote et en phosphore pour réajuster le rapport molaire C/N/P à 100/10/1 et les réactifs Fenton-like sont introduits et mélangés au sol de telle sorte que la teneur initiale en eau soit égale à 30% et que le rapport molaire H₂O₂/Fe/EDTA soit égal à 20/1/1. Nous avons également opté pour l'addition séquentielle du H₂O₂ (0, 24h, 48h).

La température est maintenue constante et égale à la température ambiante, et l'humidité maintenue entre 25-30% sans modification de pH, à l'abri de la lumière afin d'éviter les effets de la photo-oxydation.

L'aération est effectuée toutes les semaines, pour assurer l'homogénéisation et l'oxygénation du sol à traiter.

Le traitement simultané a été appliqué pour une durée de 5 semaines suivie d'une atténuation naturelle de 10 semaines et enfin une semaine de traitement dans les conditions précitées.

Des prélèvements ont été effectués toutes les 24h durant les trois premiers jours, pour le suivi des différents paramètres des TPHs et d'humidité, ensuite chaque semaine pour les TPHs, humidité, biomasse et nutriments jusqu'à la 5^{ème} semaines, puis à la fin du traitement (16^{ème} semaine), pour le suivi de l'efficacité du traitement.

4.2. Caractérisation physico-chimique et biologique du sol

Les caractéristiques physico-chimiques du sol sont résumées dans le tableau.

Tableau 4.1: Caractéristiques physico-chimiques du sol [58].

pH	7,21	Argile (%)	15,00
Hu (%)	2,46	Limons (%)	35,75
MO (%)	5,97	Sable (%)	49,25
CO(%)	2,08	Perméabilité β (cm/s)	$5,56 \times 10^{-5}$
NO⁻² (g/g)	$0,98 \times 10^{-6}$	Texture	Limoneuse
NO⁻²₃ (g/g)	$1,020 \times 10^{-4}$	D₁₀ (μm)	15
NH₄⁺ (g/g)	$0,600 \times 10^{-6}$	D₆₀ (μm)	160
Phosphore total (g/g)	$0,53 \times 10^{-6}$	Cu (D₆₀/D₁₀)	10,66
X (UFC/g sol)	49×10^3	Masse volumique ρ (g/cm³)	1,61
Fer (%)	1,68	Porosité	0,41

Les résultats du **tableau 4.1** révèlent une texture limoneuse, avec 15 % d'argile, 35,75% de limons et 49,25% de sable. La perméabilité (β) du sol de $5,56 \times 10^{-5}$ (cm/s), une valeur permettant le transfert entre les différentes phases du sol.

Le pH du sol de 7,21 appartient à l'intervalle ($5 < \text{pH} < 9$), et est donc favorable pour le développement des microorganismes autochtones dégradeurs des hydrocarbures [59]. Les teneurs en azote et en phosphore sont faibles; ce qui a nécessité l'ajout de sources d'azote (NH₄Cl) et de phosphore (KH₂PO₄). Les quantités de chaque entité ajoutée ont été évaluées pour réajuster le rapport molaire C/N/P à 100/10/1 tel que préconisé dans la littérature [3].

Le taux d'humidité étant supérieur à 2% ; en dessous duquel aucune activité bactérienne n'est possible [19, 60]; pourrait être considéré favorable pour un traitement biologique. Toutefois, nous adopterons un taux d'humidité de 30% dans notre essai pour favoriser les transferts entre les différentes phases.

La teneur de fer est de 16,8 g/kg de sol sec, une quantité relativement suffisante pour catalyser le peroxyde d'hydrogène lors d'une oxydation Fenton-like.

4.3.L'évolution temporelle des différents paramètres

4.3.1. Biomasse

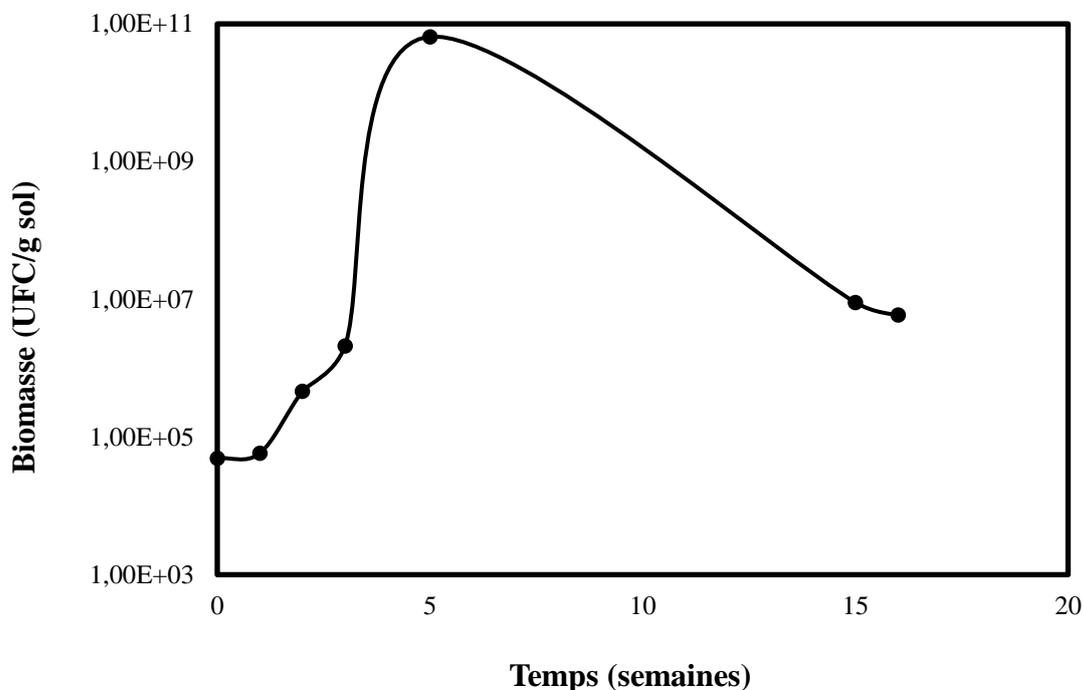


Figure 4.1: Évolution temporelle des micro-organismes totaux

Les courbes de croissance microbienne présentent en général différentes phases, selon **Scriban (1999)** cité par [5], de latence, d'accélération, de croissance exponentielle, de ralentissement, stationnaire et de déclin.

Les résultats expérimentaux de mesure des microorganismes totaux illustrés dans la **figure (4.1)** mettent en évidence deux phases de croissance exponentielle et de déclin. L'absence de phase latence pourrait être due à l'âge de la pollution et de fait à l'adaptation des micro-organismes au milieu réactionnel.

La phase exponentielle est observée du début de traitement jusqu'à la 5^{ème} semaine pour atteindre un maximum de 65×10^9 UFC/g, c'est la phase où l'augmentation de la population microbienne est accélérée et maximale. Cette croissance rapide est favorisée par la présence de source de carbone et les nutriments (azote et phosphore), et peut être associée à la dégradation d'un substrat facilement biodégradable généré par le procédé Fenton qui a

conduit à des molécules de faible poids moléculaire et a facilité et favorisé la biodégradation des hydrocarbures.

Après la 6^{ème} semaine de traitement, on remarque une diminution notable de la biomasse, correspondant à la phase de déclin. L'épuisement des nutriments et l'épuisement de la fraction de substrat facilement biodégradable pourraient être responsables.

Sarkar et al. (2005) cité par [5]. n'observent pas de phase de latence dans le cas du gasoil. **Arrar et al. [5]** n'observent pas également de phase de latence dans le cas de la bioremédiation d'un sol pollué artificiellement par du gasoil après incubation de 21 jours du sol préalablement amendé et humidifié

Ghazali et al. [62] mettent en évidence une augmentation du nombre des micro-organismes indigènes de 99,5% après 60 jours d'inoculation. Alors que dans notre cas, on a obtenu une augmentation de 99,99% après 4 semaines.

4.3.2. Nutriments

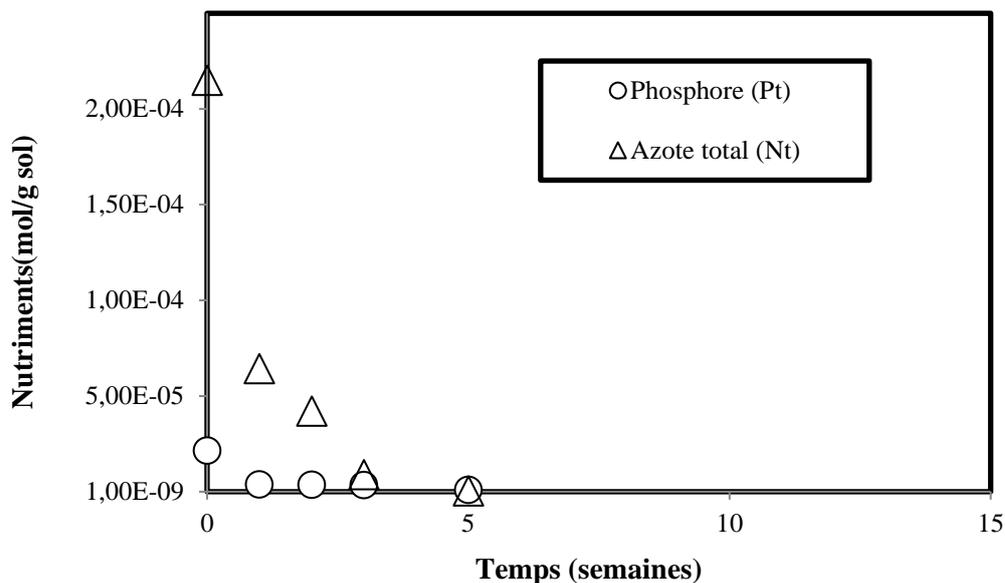


Figure 4.2: Évolution temporelle du phosphore total et de l'azote total

Les sols contaminés où les teneurs intrinsèques en N et P sont faibles, nécessitent l'addition de nutriments pour permettre une augmentation suffisante de biomasse et par conséquent un taux de dégradation significatif des hydrocarbures [5].

La figure (4.2) représente l'évolution temporelle des teneurs en azote total et en phosphore.

Nous notons une bonne concordance entre l'activité microbienne et les nutriments. En effet on constate une diminution importante de la source d'azote et de phosphore durant les cinq premières semaines, qui correspond à la meilleure croissance microbienne enregistrée. Après six semaines de traitement, on note l'épuisement total des nutriments qui coïncide avec la phase de déclin enregistrée sur **la figure (4.1)**. Enfin, l'azote ne semble pas être un facteur limitant de l'activité microbienne, l'épuisement de ce dernier après la 5^{ème} semaine ne génère pas une diminution notable de la biomasse qui a été remarqué une semaine après (la 6^{ème}). Ceci peut être expliqué par l'utilisation des microorganismes d'autres sources pour se développer, le phosphore et le carbone organique étant présents dans le milieu.

4.3.3. Hydrocarbures totaux (TPHs)

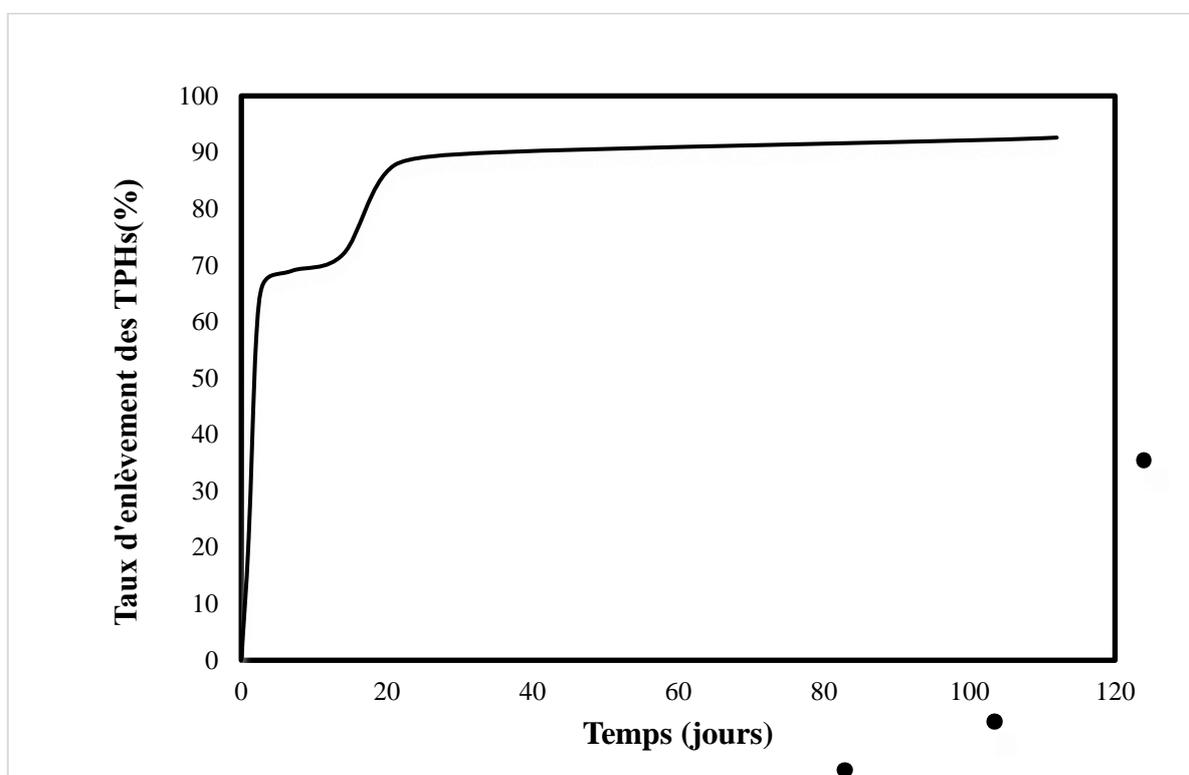


Figure 4.1: Rendement d'élimination de TPH en fonction du temps

Le suivi temporel des taux d'enlèvement des hydrocarbures pétroliers totaux (TPHs) (**Fig.4.3**) met en évidence une importante diminution de la teneur en TPHs les 3 premiers jours pour atteindre un taux d'enlèvement de 66,7%. Donc il est clair que le procédé d'oxydation avancée accélère le processus d'enlèvement des hydrocarbures pour le rapport molaire

H₂O₂/Fe/EDTA (20/1/1), puisque durant cette période la biomasse ne dépasse pas les 10⁵UFC/g de sol sec (**Fig. 4.1**).

Au-delà du 3^{ème} jour, le rendement d'élimination des TPHs du sol augmente lentement jusqu'à la 2^{ème} semaine. L'élimination des TPHs se poursuit graduellement pour atteindre les 90% à la 5^{ème} semaine correspondant à une amélioration du rendement d'élimination des TPHs de 35% et une croissance microbienne maximale, pour se stabiliser par la suite jusqu'à la fin du traitement (16^{ème} semaine) pour atteindre un taux d'enlèvement de 93%.

Valderrama et al. [39] pour le traitement du sol contaminé par des HAPs, ont utilisé un traitement combiné Fenton-like suivie par biostimulation et ont trouvé que le rapport optimal de H₂O₂ : Fe pour l'élimination des HAPs est 20 :1 avec un rendement d'élimination de 75%.

Guitoun [62] a mis en évidence que le rendement d'élimination des TPHs en ajoutant de H₂O₂ a atteint un pourcentage de 80,5% après 72 heures de traitement.

Mohn et al. [28] ont montré dans le cas d'un sol limoneux-sableux contaminé artificiellement par du gasoil à 2109 (mg/kg) et amendé en azote (NH₄Cl) et en phosphore (Na₂HPO₄) avec un taux d'humidité de 43%, que le taux d'enlèvement de gasoil arrive jusqu'à 90% après trois cent soixante-cinq (365) jours de traitement.

Molina et al. [63] trouvent un rendement d'enlèvement de gasoil de 67% pour les systèmes biotiques dans le cas d'un sol argilo-limoneux-sableux avec une humidité de 20 à 30% contaminé par du gasoil à raison de 40g/kg, en utilisant des bactéries autochtones après cent-neuf (109) jours de traitement pour un rapport C/N de 100/10.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail est d'étudier la faisabilité, et l'influence du couplage de l'oxydation avancée et biologique sur l'efficacité du traitement d'un sol pollué par des TPHs à raison de (3%).

Pour ce faire, on a réalisé un système biotique pour un rapport molaire $H_2O_2/Fe/EDTA$ 20/1/1 dans un réacteur à un seul jet. Le sol pollué est amendé en source d'azote et phosphore selon le rapport molaire C/N/P de 100/10/1.

Le traitement dans le bioréacteur met en évidence une activité microbienne importante et ceci est dû à l'amendement en nutriments.

Une dégradation importante des TPHs pendant les premiers 72h. Ceci nous a permis de déduire que L'oxydation par le procédé Fenton-like diminue la toxicité du sol et permet de vaincre le pouvoir récalcitrant des contaminants, pour ensuite permettre aux microorganismes de dégrader ces contaminants avec une meilleure efficacité. Ce couplage entre les deux procédés de traitements, permet de concevoir des processus de traitement du sol contaminé.

L'addition de peroxyde d'hydrogène et de l'agent chélate (EDTA) n'a pas affecté le pH du sol pollué durant la phase d'oxydation.

Le taux d'enlèvement des TPHs a atteint son maximum après 15 semaines pour une valeur de 92,62 % est cela est due à l'application des conditions optimales ($H_2O_2/Fe/EDTA=20/1/1$) et (C/N/P=100/10/1), ces rapports sont aussi privilégiés pour des considérations environnementales et de coût (ils font appel au fer endogène).

Les nutriments n'ont pas vraiment limité la dégradation des TPHs, leur épuisement a peu affecter l'activité microbienne dans le sol.

Références bibliographiques

- [1] M. Bonnard, «.relations<< biodisponibilité-genotoxicité-écotoxicité>> des hydrocarbures aromatique polycycliques(hap)dans les sols de friches industrielles,» thèse de doctorat de l'université Paul Verlaine-Metz, 2010.
- [2] P. DE SOUZA, «Etude des Procédés d'Oxydation Avancés pour le Traitement de Sols Pollués par des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques, Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine,» 2007.
- [3] H. Ouriache et al,«Influence de l'évolution du rapport C / N / P sur la biodégradation des sols contaminés aux hydrocarbures pétroliers,» 2020.
- [4] D. Ballerini, «La restauration par voie microbiologique des sols contaminés par les polluants organiques.,» 2001.
- [5] J. Arrar, «Etude d'un réacteur fluidisé à jet central ascendant gaz-solide : Application au traitement d'un sol pollué par du gasoil,» Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 2007.
- [6] Conseil canadien des ministres de l'environnement, 2008, révisé en 2010.
- [7] C. Tarayre, « *Bioremédiation de sols pollués aux hydrocarbures,* »Editions, 2012.
- [8] G. Nicolas 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,» 2015.
- [9] M. Fingas, « Oil Spill Science and Technology, 1st Edition. Gulf Professional Publishing, États-Unis, ISBN 978-1-85617-943-0, 1192 p.,» 2011.
- [10] 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.
- [11] M. Fingas, «The Basics of Oil Spill Cleanup. CRC Press, États-Unis.,» 2013. .
- [12] A. S. Amouroux, «Avantages et limites du recours aux BCF - BAF pour produire des VGE mollusques équivalentes aux NQE définies dans l'eau (DCE 2013/39/UE),» 2016.

- [13] S. A. Ahmed, «ESSAI DE REHABILITATION D'UN SOL CONTAMINE PAR LES HYDROCARBURES A L'AIDE DE TENSIOACTIFS OBTENUS PAR VOIE BIOLOGIQUE,» ECOLE NATIONALE SUPERIEURE AGRONOMIQUE, ALGER, 2011.
- [14] CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE Québec, «Hydrocarbures pétroliers : caractéristiques, devenir et criminalistique environnementale –Études GENV222 et GENV23, Évaluation environnementale stratégique globale sur les hydrocarbures.,» Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, 2015.
- [15] M. Soltani, « Distribution lipidique et voies métaboliques chez quatre bactéries Gram négatives hydrocarbonoclastes. Variation en fonction de la source de carbone,» Thèse de doctorat de l'université Paris 6., 2004.
- [16] Y.Nam et al «Structural requirements for assembly of the CSL.intracellular Notch1.Mastermind- like 1 transcriptional activation complex. J. Biol. Chem. 278P.,» 2003 .
- [17] C. Bidaud, « Biodégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques, Approche microbiologique et application au traitement d'un sol pollué. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne,» 1998.
- [18] V.Kothari, M. Panchal, N. Srivastava, «Dégradation microbienne des hydrocarbures,» mars 2014.
- [19] D. Ballerini «Traitements biologiques des sols,» 2000.
- [20] E. RISER-ROBERTS, «Bioremediation of Petroleum Contaminated Sites. CRC Press, Inc. (1992).».
- [21] M. Liste H. et Alexander, «Plant-promoted pyrene degradation in soil. Chemosphere, 40, (2000) 7-10.».
- [22] N.Das, P.Chandran, «Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbon Contaminants: An Overview. Review Article. Volume 2011, Article ID 941810, 13 pages,» 2010.
- [23] M. Elektorowicz, «Bioremediation of petroleum contaminated clayey soil with pretreatment. Environ Technol15,» 1994.

- [24] F.Piebler, J. Swistak, L. Pinckney «Stimulation of Diesel Fuel Biodegradation by Indigenous Nitrogen Fixing Bacterial Consortia. *Microb Ecol*38,» 1999.
- [25] A. Perfumo, M.Banat, R.Marchant «Thermally enhanced approaches for bioremediation of hydrocarbon-contaminated soils. *Chemosphere* 66, 179–184,» 2007.
- [26] G.Adams et al «Bioremediation, Biostimulation and Bioaugmentation: A Review,» *International Journal of Environmental Bioremediation & Biodegradation*, vol. Vol. 3 , n° % 1No. 1, pp. 28-39, 2015.
- [27] F. Colin, «Pollution localisée des sols et sous sols par les hydrocarbures et par les solvants chlorés, rapport N° 44.,» TEC et DOC, 2000.
- [28] M.Hamza, «Influence des nutriments sur la biodégradation d'un sol contaminé par gasoil,» Ecole Nationale Polytechnique (ENP) , El Harrach, Alger, Algérie, 2012.
- [29] Chevalier, « Technologies d'assainissement et prévention de la pollution, Sainte-Foy,» 1996.
- [30] R.Samson «Les technologie es situ: biorestauration des sols contaminés" centre québécois de valorisation de la biomasse (CQVB),» 1997.
- [31] A. Mohamed, «Bioremédiation d'un sol pollué par le gasoil en réacteur triphasique,» 2011.
- [32] M. Fares, «Combinaison de photo-oxydation avec traitement biologique. Thèse de doctorat, Universitat de Barcelona, Faculté de chimie, Département génie chimique / Métallurgie.,» 2003.
- [33] M. Rodriguez, V. I. Timokhin, S. Contreras, E. Chamarro et S. Esplugas, «Rate equation for the degradation of nitrobenzene by 'Fenton-like' reagent. *Advances in Environmental Research*, 7(2), 583-595.,» 2003.
- [34] S. Chiron, A. Fernandez-Alba et A. a. G.-C. E. Rodriguez, « Pesticide chemical oxidation: State-of-the-Art. *Water Research*, 34(2), 366-337,» 2000.
- [35] F.Beltrán et P. González, «Traitement de l'eau par oxydation avancée (II): Procédés avec ozone, rayonnement ultraviolet et rayonnement ultraviolet combiné à l'ozone. *Ingénieur chimiste*,» pp. 331, 161-168., 1997.

- [36] L. Chiew, G. Suyin, K. Hoon «Fenton based remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soils. *Chemosphere* 83(11) :1414-30,» 2011.
- [37] S. H. Bossmann, E. Oliveros, S. Gob, S. Siegwart, E. P. Dahlen, L. J. Payawan, M. Straub et M. Worner, « New Evidence against Hydroxyl Radicals as Reactive Intermediates in the Thermal and Photochemically Enhanced Fenton Reactions . *The Journal of Physical Chemistry A* 102(28); 5542-5550,» 1998.
- [38] M. Higarashi, «Procédés oxydatifs avancés appliqués au traitement des sols brésiliens contaminés par des pesticides. Thèse de doctorat - Université d'État de Campinas. Institut de chimie, Campinas,» 1999.
- [39] F. Brizini, F. Aoun, «Etude paramétrique du couplage d'oxydations dans le traitement du sol. Mémoire de projet de fin d'études,» ENP ALger, 2018.
- [40] H. Ganz, «A key regulator of iron metabolism and mediator of anemia of inflammation, *Blood*, 102, 783-788,» 2003.
- [41] B. Tyre, R.J. Watss, G. Miller, «Treatment of four biorefractory contaminants in soil using catalysed hydrogen peroxide,» *J. Environ. Qual.* 20 (4), p. 832–838, 1991.
- [42] S.R. Kanel, B. Neppolian, H. Jung, H. Choi «Comparative removal of polycyclic aromatic hydrocarbons using iron oxide and hydrogen peroxide in soil slurries,» *Environ. Eng. Sci.*, vol. 21 (6), p. 741–751, 2004.
- [43] S.S. Lin, M. Gurol « Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanism and implications,» *Environmental Science and Technology* 32, p. 1417–1423, 1998.
- [44] S. Bouafia, «Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de Fenton : application à la dépollution des rejets industriels,» pour obtenir le grade de Docteur de l'Université Paris-Est et Saâd Dahlab, Blida, Algérie, 2010.
- [45] Z. BELOUETTAR, «Remédiation par oxydation avancée d'un sol pollué par des hydrocarbures pétroliers; Mémoire du Projet de Fin d'Etudes,» Ecole National Polytechnique, Alger, 2017.
- [46] J. Rivas, F. Beltran, O. Gimeno, L. Frades «Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent,» *J. Agric. Food Chem.*, vol. 49, pp. 1873- 1880, 2001.

- [47] R.Kelley, W.Gauger, M.Srivastava «Application of Fenton's reagent as a pretreatment step in biological degradation of polyaromatic hydrocarbons,» *Gas Oil Coal Environ. Biotechnol*, Vols. %1 sur %2V. 3, n°3, pp. 105-120, 1991.
- [48] Y.Deng, «Treatment of landfill leachate by Fenton process,» *Water Res*, vol. 40, 2006.
- [49] M. Diagne «Removal of methyl parathion from water by electrochemically generated Fenton's reagent,» *Chemosphere*, n° %166, pp. 841-848, 2007.
- [50] J. De Laat et al « Kinetics and Modeling of the Fe(III)/H₂O₂ System in the Presence of Sulfate in Acidic Aqueous Solutions,» *Environ. Sci. Technol*, pp. 1811-1818, 2005.
- [51] V. Flotron, C. Delteil et Y. a. C. V. Padellec, «Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons from soil, sludge and sediment samples using the Fenton's reagent process,» *Chemosphere*. 59(10), pp. 1427-1437, 2005.
- [52] M. Lu, Z.Zhan, w.Qiao, Y.Guan, M.Xiao, P.Peng «Removal of residual contaminants in petroleum-contaminated soil Nam by Fenton-like oxidation,» *Journal of Hazardous Materials* 179, p. 604–611..
- [53] E.Neyens «A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique,» *J. Hazard. Mater*, vol. 98, p. 33–50, 2003.
- [54] C.Mariusz, W.Macin, P.Zofia «Biodegradation of the organophosphorus insecticide diazinon by *Serratia* sp. and *Pseudomonas* sp. and their use in bioremediation of contaminated soil,» *Chemosphere*, vol. 76, p. 494–501, 2009.
- [55] B.Surabhi, C.Dibakar, A.Devi «Fenton oxidation and combined Fenton-microbial treatment for remediation of crude oil contaminated soil in Assam – India,» *Environ. Sci : Processes Impacts*, n° %1, 15,, p. 1913–1920, 2013.
- [56] Kulik et al, «traitement combiné chimique et biologique des sols contaminés par la créosote,» 2006.
- [57] M.A.Manzano, J.A.Perales, D.Sales, J.M. Quiroga «Catalyzed hydrogen peroxide treatment of polychlorinated biphenyl contaminated sandy soils,» *Water Air Soil Pollution*. 154 , p. 57–69, 2004.
- [58] H.Ouriache, J.Arrar, A.Namane, F.Bentahar «Treatment of petroleum hydrocarbons contaminated soil by Fenton like oxidation,» *CHEMOSPHERE*, vol. 232, pp. 377-386,

- 2019.
- [59] M. Gray, D.Banerje, M.Dudas, M.A. Piackard « Protocols to enhance biodegradation of hydrocarbon contaminants in soil,» *Bioremediation journal* , vol. 4 , n° %14, pp. 249-257, 2000.
- [60] G.Nano, A.Borroni, R.Rota «Combined slurry and solid-phase bioremediation of diesel contaminated soils,» *Hazardous materials* , vol. B 100, pp. 79-94, 2003.
- [61] M.Ghazali, R.Rahman, B.Salle, M.Basri «Biodegradation of hydrocarbon in soil by microbial consortium,» *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 54, pp. 61-67, 2004.
- [62] S.Guitoun «Traitement d'un sol par oxydations multiples. Laboratoire Des Sciences et Techniques de L'environnement. Thèse d'ingénieur. Ecole nationale polytechnique, Alger.,» 2007.
- [63] L.Molina-Barahona , «Diesel removal from contaminated soils by stimulation and supplementation with crop residues ; *Applied Soil Ecology*, 27 (2004), 165-175.».
- [64] S. Mohamed, «Distribution lipidique et voies métaboliques chez quatre bactéries Gram-négatives hydrocarbonoclastes. Variation en fonction de la,» 2004.
- [65] Len et Gawel, A guide for remediation of salt/hydrocarbon impacted soil.North Dakota Industrial commission Departement of Mineral resources Bismarck,ND58505 0840, 2001.
- [66] A.Chițimuș, V.Nedeff, G.Lazar « Actual Stage in Soil Remediation,» *Journal of Engineering Studies and Research – Volume 17 No. 4* , 2011.
- [67] R. Rhykerd, B.Crews, R.Weaver «Impact of bulking agents, forced aeration and tillage on remediation of oil-contaminated soil, *Bioresource technology*,» 1999.
- [68] W.Glaze, D. Kang, «The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone: Science & Engineering*, 9, 4, 335-352,» 1987.
- [69] T. Pandiyan, O. Martinez Rivas, J. Orozco Martinez, G. Burillo Amezcua et M. A. Martinez-Carrillo, «Comparison of methods for the photochemical degradation of chlorophenols.,» *Journal of Photochemistry and Photobiology*, Vols. %1 sur %2A:

Références bibliographiques

- Chemistry , 146(3), pp. 149-155, 2002.
- [70] G. Ghiselli «Remediation des sols contaminés par des pesticides organochlorés.Mémoire de magistère.Université d'État de Campinas. Institut de chimie,» 2002.
- [71] X. Gong «Combination of Fenton processes and biotreatment for wastewater treatment and soil remediation,» *Science of the Total Environment* 574, p. 1599–1610, 2016.
- [72] A.Belghazai «Etude de la migration des polluants dans le sol (cas du phénol),» Mémoire d'ingénieur d'état à l'ENP, Alger , 2006.
- [73] N.Bouayad, N.Flici «Pollution des sols par les hydrocarbures aromatiques polycycliques, Projet fin d'études,» Ecole nationale polytechnique, Alger, 2013.

Annexes

Annexe 1 : Caractéristiques du sol

1.1. Analyse granulométrique

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

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

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

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

Résultats expérimentaux

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

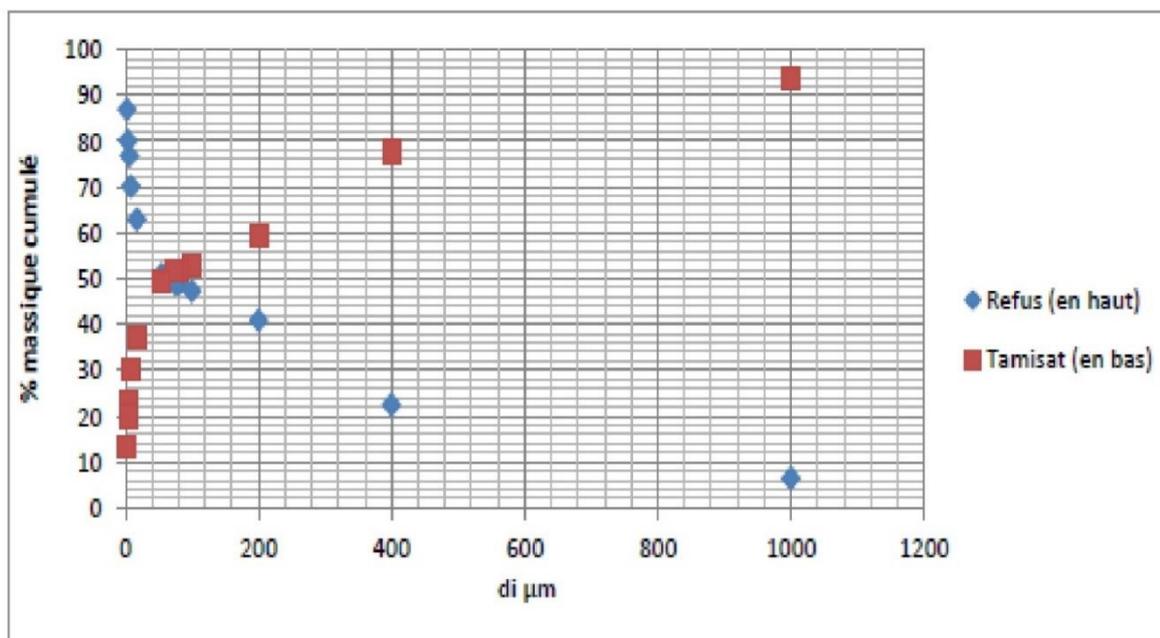


Figure 1.1 : Distribution granulométrique cumulée des particules du sol

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

Le graphique suivant représente la distribution granulométrique par tamisage et sédimentométrie :

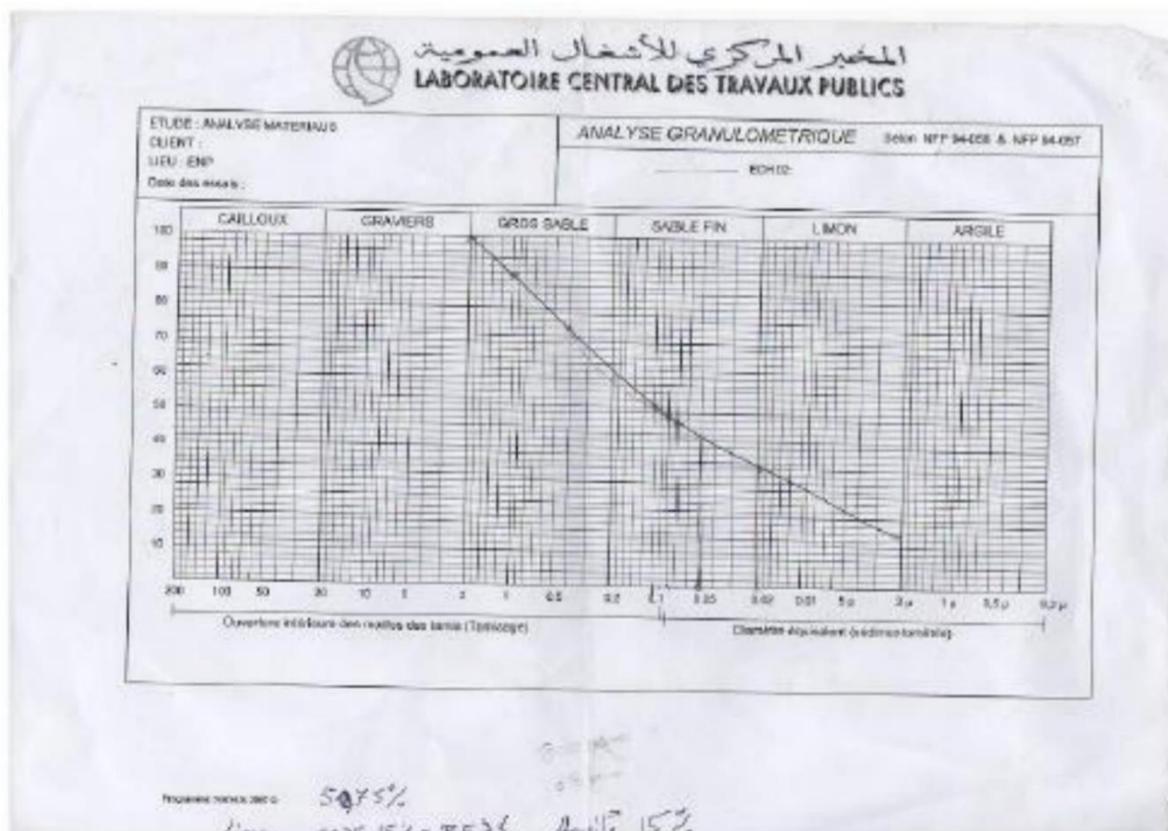
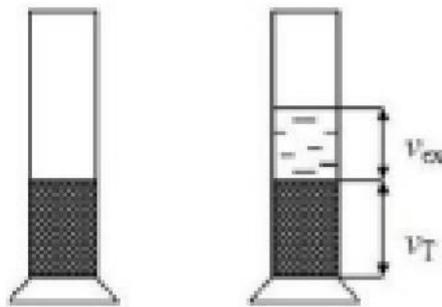


Figure 1.2 : Distribution granulométrique des particules du sol

1.2. La masse volumique et la porosité

La détermination de la masse volumique et de la porosité (méthode de l'éprouvette) du sol consiste à introduire une masse (m_s) connue du sol dans une éprouvette graduée et tarée 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 celle en excès.



$$mT = ms + mp + mex$$

Et le volume total du solide immergé est :

$$VT = Vs + VP$$

$$mT = 11.87 \text{ g};$$

$$VT = 8 \text{ cm}^3, ms = 7.57 \text{ g}$$

$$mex = V_{ex} \times \rho_{eau}; mex = 1 \times 1 = 1 \text{ g};$$

$$PS = ms/Vs; VP = mp/\rho_{eau};$$

$$mex = vex \times \rho_{eau};$$

$$VP = 3.30 \text{ cm}^3;$$

$$\rho_s = 1.61 \text{ g/cm}^3;$$

$$\varepsilon = VP/VT = 0,41.$$

Avec :

mT : masse totale (g) ;

mS : masse du solide (g) ;

mex : masse d'eau en excès (g) ;

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

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

VS : volume du solide (cm^3) ;

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

ε : porosité du sol ;

1.3. Le PH

Le PH déterminé du sol est de 7.21.

1.4. L'humidité

L'humidité est déterminée selon la norme AFNOR (NF X31-102). Le principe est un séchage à l'étuve à 105°C d'une masse donnée de l'échantillon du sol pendant 24h. L'humidité du sol est définie comme étant la différence entre la masse de la prise d'essai de l'échantillon du sol avant et après séchage (mf) rapportée à la masse initiale (m0)

$$\mathbf{Hu\ (\%)\ =\ \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100}$$

Où :

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

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

$$\mathbf{Hu\ (\%)\ =\ \frac{5,0032 - 4,8802}{5,0032} \times 100}$$

Hu (%) = 2.46%.

1.5. Matières Organiques

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

$$\mathbf{MO\ (\%)\ =\ \frac{m_2 - m_3}{m_e} \times 100}$$

Annexe 2 : dosage des nutriments

2.1. Dosage des nitrites

Réactifs utilisés

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

Préparation du Réactif de Diazotation

- Introduire dans une fiole de 250 ml, contenant 150ml d'eau distillée, 25ml d'acide orthophosphorique concentré ;
- Ajouter 10g de sulfanilamide ;
- Ajouter après dissolution, 0.5 g de DNED ;
- Une fois le mélange totalement dissous, compléter à 250ml avec de l'eau distillée ;
- Mettre le réactif dans un flacon brun et le conserver à 4°C à l'abri de la lumière.

Courbe d'étalonnage

- Préparer une solution de 100 mg/L et la diluer à 1/100 ;
- Réaliser des dilutions de manière à obtenir des solutions de concentrations 10,30, 50, 70, 90 et 100µg de NO_2^-
- Prélever à l'aide d'une pipette 20ml d'échantillon et l'introduire dans un tube à essai ;
- Ajouter 0.4ml du réactif de diazotation dans chaque solution préparée et homogénéisée ;
- Attendre 10min environ et effectuer les mesures à la longueur d'onde $\lambda=537$ nm ;

Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous :

DO	0	0,013	0,032	0,052	0,078	0,100	0,110
NO₂(mg/L)	0	0,010	0,030	0,050	0,070	0,090	0,100

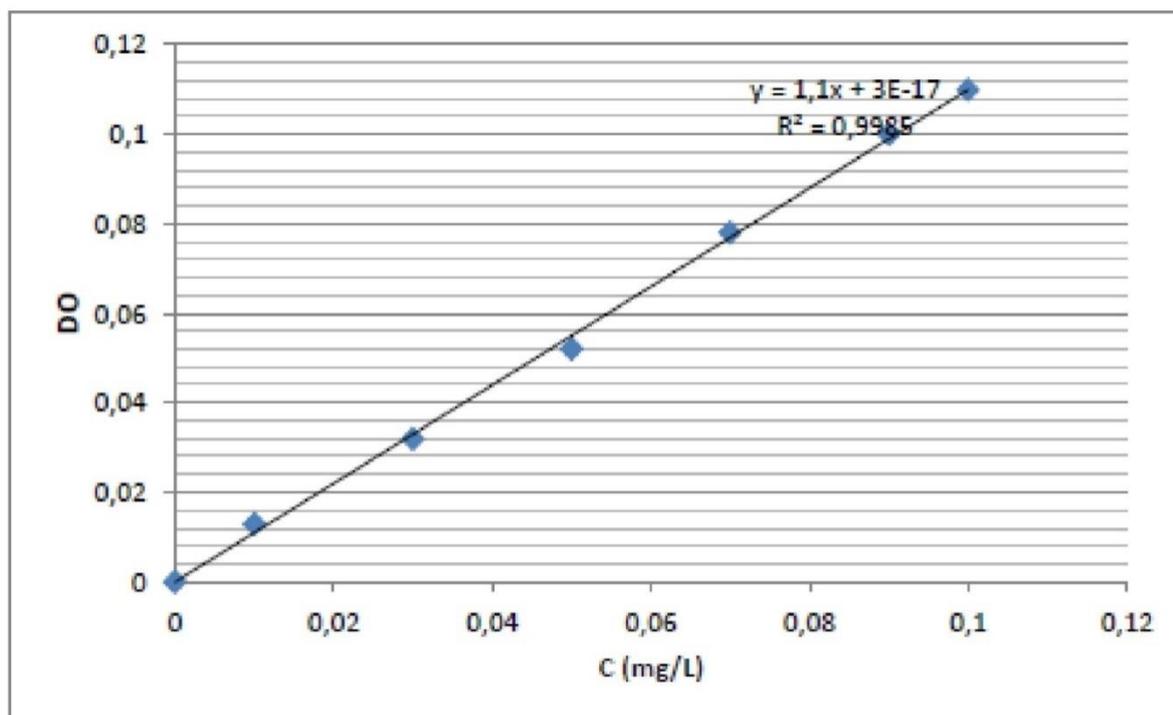


Figure 2.1 : Courbe d'étalonnage des Nitrites

Pour notre sol on a (DO=0.108) ce qui donne une concentration de nitrites C (NO_2^-) = 11.02 mg/L.

2.1. Dosage des nitrates

Réactifs utilisés

- Acide sulfurique H_2SO_4 (d=1.84) ;
- Phénol $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$;
- Ammoniaque NH_3 ;
- Nitrate de potassium KNO_3 ;

Préparation du réactif sulfophénique

- Dissoudre 12g du phénol dans 144ml d'acide sulfurique ;
- Mettre le mélange au bain marie pendant 2h pour que la réaction soit totale ;
- Conserver le réactif dans un flacon brun ;

Courbe d'étalonnage

- Préparer une solution étalon de 1g/L de NO_3^{2-} ;
- Réaliser des dilutions de manière à obtenir des solutions de concentrations 10, 30, 50, 70, 90 et 100 mg/L ;
- Prélever à l'aide d'une pipette 5ml d'échantillon et l'introduire dans un bécher ;
- Evaporer à sec ;

- Laisser refroidir et ajouter 2ml du réactif sulfophénique ;
- Attendre 10min et ajouter ensuite 10ml d'eau distillée et un volume d'ammoniaque de 10 à 15 ml qui dévoile une coloration jaune, compléter à 50ml avec de l'eau distillée ;
- Réaliser la lecture sur le spectromètre à la longueur d'onde $\lambda=440$ nm ;

Les résultats sont Consignés dans le tableau ci-dessous :

DO	0	0,050	0,196	0,306	0,392	0,542	0,598
NO ₃ ²⁻ (mg/L)	0	10,000	30,000	50,000	70,000	90,000	100,000

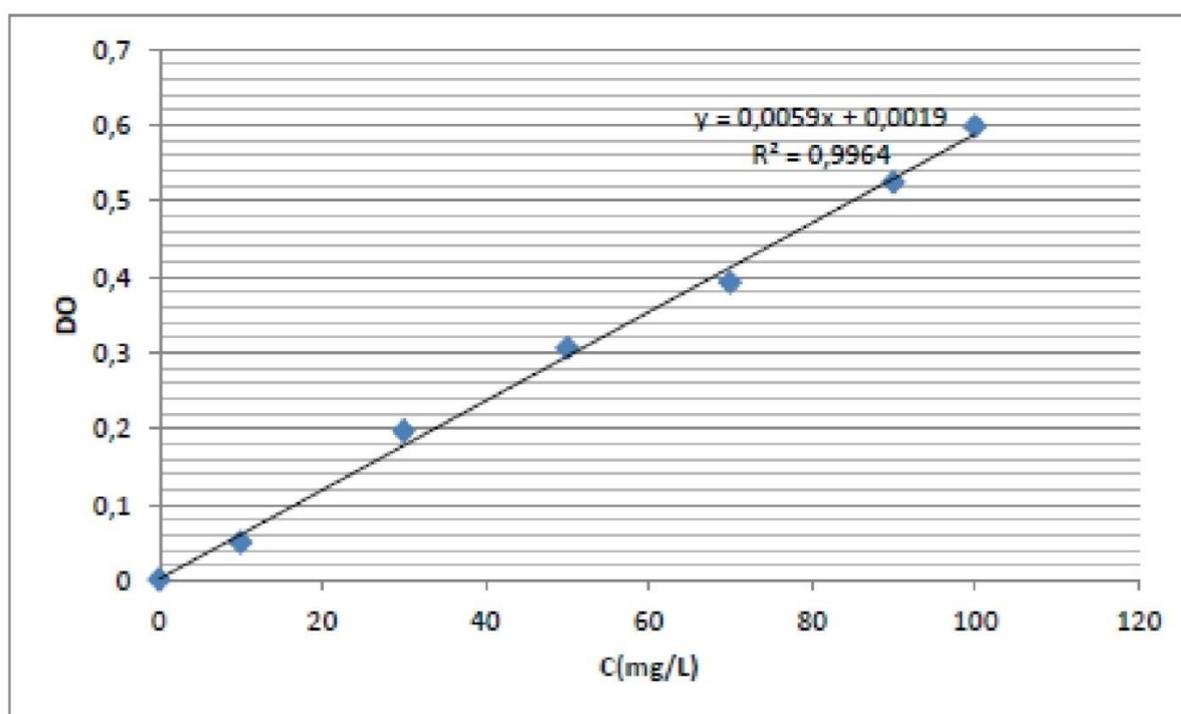


Figure 2.2 : Courbe d'étalonnage des Nitrates

Pour notre sol on a (DO=0.067) ce qui nous donne une concentration de nitrates de : $C(\text{NO}_3^{2-}) = 11.02$ mg/L.

2.2. Dosage de l'azote ammoniacal

Réactifs utilisés

- Iodure de potassium KI ;
- Dichlorure de mercure HgCl₂ ;
- Hydroxide de sodium NaOH ;
- Tartrate double de potassium et de sodium (C₄H₄O₆KNa, 4H₂O) ;
- Chlorure d'ammonium NH₄Cl ;

Préparation du réactif Nessler

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

Préparation du tartrate double de potassium et de sodium

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

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

- Dissoudre 2.97 g de chlorure d'ammonium de l'eau distillée ;
- Compléter à 100ml avec de l'eau distillée en fiole jaugée ;
- La solution obtenue est ensuite diluée au 1/10 ;
- A conserver au réfrigérateur.

Courbe d'étalonnage

- Dans une série de fioles jaugées de 50ml, introduire les quantités de solution étalon de l'azote ammoniacal suivants : 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20 et 25 ml ;
- Compléter à 50ml avec de l'eau distillée et ajouter 2ml de la solution de tartrate puis mélanger ;
- Ajouter 2ml du réactif Nessler puis mélanger à nouveau ;
- Attendre 10min et effectuer les mesures de spectromètre à la longueur d'onde $\lambda=420\text{nm}$;

Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous :

DO	0	0,003	0,006	0,014	0,029	0,04	0,054	0,060
NH_4^+ (mg/L)	0	0,200	0,400	1,000	2,000	3,000	4,000	5,000

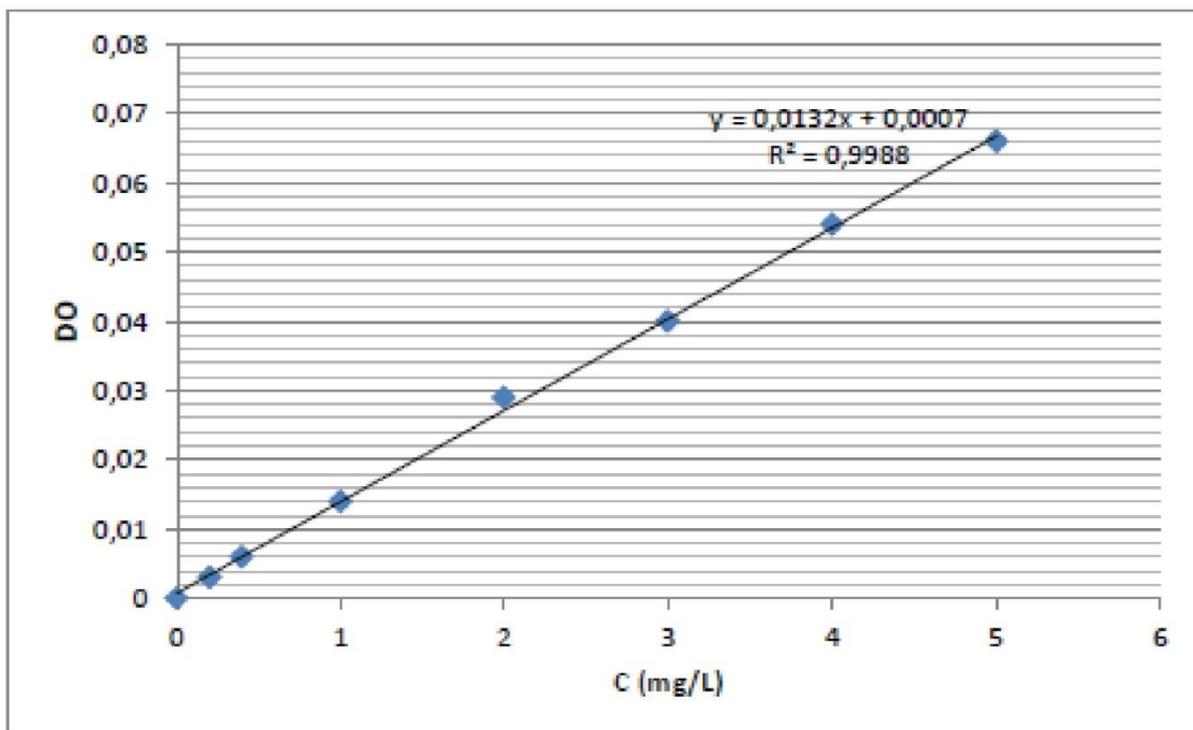


Figure 2.3 : courbe d'étalonnage de l'azote Ammoniacal

2.4. Dosage du Phosphore

Réactifs utilisés

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

Préparation de la solution molybdate acide

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

Préparation de la solution ascorbique

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

Préparation de la solution étalon

- Dissoudre 0,2197 g de KH_2PO_4 dans 800 ml d'eau distillée, ajouter 10 ml d'acide sulfurique (4,5 M) puis compléter à 1000ml avec de l'eau distillée (solution mère 50mg/L de P) ;
- Préparer une solution fille à 2mg/L.

Courbe d'étalonnage

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

Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous :

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

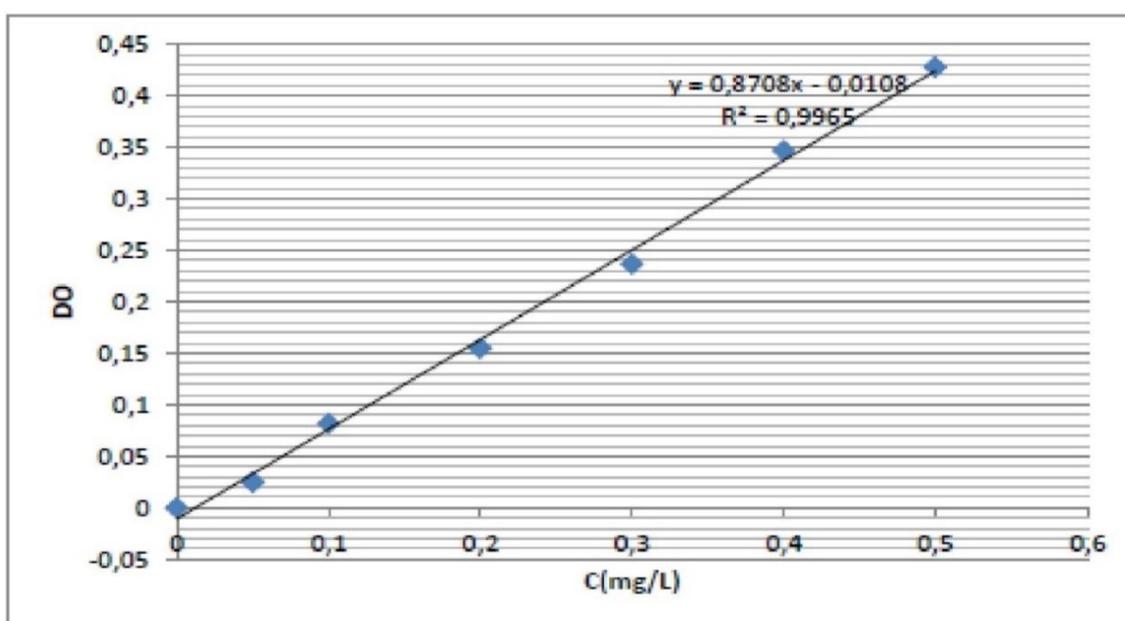


Figure 2.4 : Courbe d'étalonnage du Phosphore

Annexes 3 : les Hydrocarbures du sol

Extraction des Hydrocarbures du sol par ULTRASON

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

- On prend 2g du sol pollué à analyser dans un Erlen de 50ml ;
- Mélanger avec 1,5 g de sulfate de sodium Na_2S ;
- Ajouter 12ml de solvant dichlorométhane CH_2Cl_2 ;
- Mettre l'Erlen dans un Bain marie d'eau distillée contenue dans la cuve de l'ULTRASON pendant 10min pour un deuxième lavage ;
- Le mélange (extrait-solvant) est filtré à l'aide d'un papier filtre ordinaire dans un tube bien fermé, puis le contenu du tube est distillé à l'aide d'un ballon dans un ROTAVAPOR à 40°C ;
- Après distillation, l'extrait est laissé à sécher pour être ensuite pesé. La quantité d'hydrocarbures pétroliers extraite est déterminée par différence avec la masse du ballon pesée initialement (à vide).