

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



ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département de Génie des procédés et de l'Environnement

LABORATOIRE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE L'ENVIRONNEMENT

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie des procédés et de l'environnement

Thème

Remédiation d'un sol pollué par des hydrocarbures pétroliers
Par biostimulation suivie d'oxydation Fenton-Like

Présenté par : **Amani CHIBOUT**

Imane KHERROUBI

Présenté et soutenu 06 juillet 2023 devant le jury :

Président	Mr A. NAMANE	Professeur	ENP
Examinatrice	Mme C. TCHEKIKEN	MCB	ENP
Encadrante	Mme H. OURIACHE	MCB	USDB1
Co-Encadrante	Mme J. ARRAR	Professeur	ENP

ENP 2023

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



ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département de Génie des procédés et de l'Environnement

LABORATOIRE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE L'ENVIRONNEMENT

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie des procédés et de l'environnement

Thème

Remédiation d'un sol pollué par des hydrocarbures pétroliers
Par biostimulation suivie d'oxydation Fenton-Like

Présenté par : **Amani CHIBOUT**

Imane KHERROUBI

Présenté et soutenu 06 juillet 2023 devant le jury :

Président	Mr A. NAMANE	Professeur	ENP
Examinatrice	Mme C. TCHEKIKEN	MCB	ENP
Encadrante	Mme H. OURIACHE	MCB	USDB1
Co-Encadrante	Mme J. ARRAR	Professeur	ENP

ENP 2023

ملخص

الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو تقييم جدوى وتأثير التركيبات المختلفة للأكسدة المتقدمة الشبيهة بفتنون وفقاً للنسبة المولية $H_2O_2/Fe/EDTA$ 1/1/20 والتحفيز الحيوي مع نسبة جزيئية كربون/نيتروجين/فوسفور البالغة 1/10/100 لمعالجة تربة قديمة التلوث بالهيدروكربونات البترولية على نطاق مصغر وفقاً لثلاث مجموعات، وعلى النطاق شبه التجريبي تحت الظروف الهوائية.

بعد اختبار ثلاث مجموعات مختلفة من عملية التأكسد المتقدمة على غرار فتنون وتحفيز الكائنات الحية على المستوى المخبري، لوحظ أن المجموعة الأولى، التي تتضمن تحفيز الكائنات الحية تليها عملية فتنون، كانت الأكثر فعالية ونتيجة لذلك، تم اتخاذ قرار باعتماد هذه المجموعة على مستوى شبه التجريبي، حيث بلغ معدل إزالة 92 بالمائة مركبات الهيدروكربون بعد 6 أسابيع من المعالجة.

الكلمات المفتاحية: تحليل حيوي، تقنية تشبه الفينتون، تنقية التربة، مركبات الهيدروكربون

Abstract:

The main objective of this study is to assess the feasibility and impact of different combinations of Fenton-like advanced oxidation and biostimulation, using a molar ratio of $H_2O_2/Fe/EDTA$ of 20/1/1 and a molar ratio of C/N/P of 100/10/1, for remediation in the case of soil contaminated with petroleum hydrocarbons at the microcosm scale, and subsequently at the semi-pilot scale under aerobic conditions.

After testing the three combinations of Fenton-like advanced oxidation and biostimulation at the microcosm scale, it was observed that the first combination, which involved biostimulation followed by Fenton oxidation, proved to be the most effective. Consequently, it was decided to adopt this combination at a semi-pilot scale, where the removal rate of TPHs reached 92% after 6 weeks of treatment.

Keywords: Biostimulation, Fenton-like, Soil remediation, Hydrocarbons.

Résumé :

Le principal objectif de cette étude est d'évaluer la faisabilité et l'impact des différentes combinaisons de l'oxydation avancée Fenton-like selon le rapport molaire $H_2O_2/Fe/EDTA$ de 20/1/1 et de la biostimulation avec un rapport molaire C/N/P de 100/10/1.

Des tests ont été effectués pour remédier à la pollution ancienne par les hydrocarbures dans un sol. La combinaison de biostimulation suivie de l'oxydation Fenton s'est avérée la plus efficace lors des essais à l'échelle de microcosmes.

Cette combinaison a ensuite été appliquée à une échelle semi-pilote dans des conditions aérobies. Après 6 semaines de traitement, un taux d'élimination des hydrocarbures totaux du pétrole (TPH) de 92% a été atteint. Cela confirme l'efficacité de cette approche pour dégrader les hydrocarbures pétroliers dans le sol contaminé.

Mots clés : Biostimulation, Fenton-like, Remédiation, sol, hydrocarbures.

Remerciements :

En ce moment de gratitude sincère, notre reconnaissance s'adresse au bon Dieu qui nous a comblés de sa grâce et nous a accordé la santé, le courage, la patience et la force nécessaires pour mener à bien ce travail.

Le présent travail a été réalisé durant la période de Mars à Juillet au Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement (LSTE) de l'Ecole Nationale Polytechnique d'ALGER.

*Nous remercions profondément notre promotrice et co-promotrice : Madame **J.Arrar** et Madame **H.Ouriache**, pour leurs encadrements, leur dévouement et leurs qualités organisationnelles. Merci d'être toujours là pour nous.*

*Nous tenons à remercier particulièrement Monsieur **A. Namane** et Madame **C.Tchekiken** pour leurs efforts tout au long de notre parcours au sein du département de Génie de l'Environnement et pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant d'être membres de notre jury de soutenance.*

*Nous souhaitons exprimer notre sincère gratitude à tous **nos enseignants** de l'Ecole Nationale Polytechnique. Votre passion pour l'enseignement et votre investissement dans notre réussite ont été des éléments déterminants qui ont façonné notre parcours. Nous vous sommes profondément reconnaissants de nous avoir inspirés et encouragés à atteindre l'excellence.*

*Enfin, nos remerciements vont à toute **l'équipe de LSTE** pour leur précieux soutien.*

Dédicace :

Nous dédions ce travail à :

Nos chers parents, votre amour inconditionnel, votre encouragement constant et votre soutien indéfectible nous ont donné la force et la confiance nécessaires pour avancer. Vos prières et vos encouragements ont été des sources d'inspiration qui nous ont guidés vers la réussite.

Nos frères et sœurs, Hanane, Rayan, Sofian, Ayoub, Dina, ISHAK.

Nos chers amis : Imane (Mlik), Farouk, Dalia, Moundhir nos âmes sœurs, Votre présence chaleureuse et votre écoute bienveillante nous ont permis de partager nos joies, nos peines et nos rêves les plus fous. Vous avez toujours su trouver les mots justes pour nous encourager, nous soutenir et nous redonner confiance lorsque nous en avons le plus besoin. Merci d'être simplement vous-mêmes.

Toutes les belles rencontres que nous avons faits tout au long de ce parcours : Melissa, Fatima, Imad, Imed, Amelia, Riad, idriss, Nessrine, Bouchra, Raouf, Babine, Abderrahmane, Rahim, Amina, Sifo.

Tous mes amis du VIC, le comité du club 2022 VIC et à toutes les équipes organisatrices avec qui j'ai eu le plaisir de travailler (Imane).

Tous mes amis du CAP, et à toutes les équipes organisatrices avec qui j'ai eu le plaisir de travailler (Amani).

Avec une gratitude infinie et tout notre amour,

Amani & Imane

Table de Matières

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

LISTE DES ABREVIATIONS

<i>Introduction Générale</i> -----	13
Partie 1 : Etude bibliographique -----	14
<i>Chapitre 1 : Pollution des sols</i> -----	15
Introduction-----	16
La pollution des sols par les hydrocarbures pétroliers -----	16
Les Hydrocarbures Pétroliers -----	17
2.1.1 La composition chimique des hydrocarbures pétroliers -----	17
2.1.2 Les caractéristiques physico-chimiques des hydrocarbures pétroliers -----	18
2.1.3 Devenir des hydrocarbures pétroliers dans le sol-----	20
2.1.4 Les Microorganismes dégradeurs des hydrocarbures :-----	23
2.1.5 Facteurs influençant la biodégradation des hydrocarbures : -----	23
CHAPITRE 02 : Les techniques de traitement des sols pollués -----	25
2.1 Introduction-----	26
2.2 Définition et classification des procédés de traitement des sols. -----	26
2.2.1 Les procédés biologiques -----	28
2.2.1.1 La Bioaugmentation -----	28
2.2.1.2 La Biostimulation -----	28
2.2.1.3 Les Bioréacteurs -----	29
1.1.2 Les procédés d'oxydation avancée :-----	31
2.2.3 Procédés Fenton -----	33
2.2.3.1 Fenton conventionnel et modifié -----	34
2.2.3.2. Fenton-Like -----	35
2.2.3.3 Traitement Photo-Fenton -----	35

2.3	Les procédés intégrés-----	36
2.3.1	Traitement Fenton-like suivi d'un traitement biologique-----	36
2.3.2	Traitement simultané de traitement Fenton et biologique :-----	37
2.4	Traitement biologique suivie d'une oxydation Fenton-Like-----	38
Partie 2 : Etude Expérimentale -----		39
Chapitre 3 : Matériel et Méthodes -----		40
Etude de sol-----		41
Description du dispositif expérimental-----		41
2.1.2	A l'échelle de microcosmes-----	41
2.1.3	A l'échelle semi-pilote -----	43
Caractérisation physico-chimique du sol :-----		44
2.1.4	Potentiel d'hydrogène (pH)-----	44
2.1.5	Taux d'humidité -----	44
2.1.6	Dosage des nutriments :-----	45
Caractérisation biologique du sol-----		46
2.1.7	Dénombrement des microorganismes totaux -----	46
2.1.8	Préparation des échantillons : -----	46
2.1.9	Ensemencement sur boites de Pétri-----	47
Les hydrocarbures pétroliers totaux-----		47
Chapitre 04 : Résultats et discussion -----		49
Caractérisation physico-chimique et biologique du sol étudié-----		50
Combinaisons à l'échelle de microcosme :-----		51
3.1.2	Combinaison A : Réaction biologique (biostimulation) suivi d'oxydation Fenton-like. 51	51
3.1.3	Combinaison B : Réaction Chimique Fenton-like suivi d'une biostimulation. -----	54
3.1.4	Combinaison C : Couplage de la biostimulation et de la Fenton-like. -----	57
Comparaison des résultats des trois combinaisons-----		58
À l'échelle semi-pilote-----		60
Conclusion générale -----		65

<i>Références Bibliographiques</i> -----	67
<i>Annexes</i> -----	72



Liste des tableaux

Tableau 1: Composition élémentaires des hydrocarbures pétroliers	17
Tableau 2: Différentes techniques de réhabilitation des sols	27
Tableau 3: Conditions opératoires et paramètres de mesure pour les trois essais.....	42
Tableau 4 : Caractéristiques physico-chimiques et biologique du sol	50

Liste des figures

Figure 1: Structure moléculaire de base des principaux hydrocarbures pétroliers.....	18
Figure 2: Devenir des hydrocarbures dans le sol.....	20
Figure 3: Dégradation des matières organiques	22
Figure 4: Nombre de travaux publiés sur les procédés d'oxydation avancée.....	32
Figure 5: Dispositif expérimental.....	44
Figure 6: Préparation des échantillons	47
Figure 7: Evolution temporelle des microorganismes totaux (A)	51
Figure 8: Evolution temporelle des taux d'élimination des hydrocarbures pétroliers (A)	53
Figure 9: Évolution temporelle des micro-organismes totaux (B).....	54
Figure 10: Evolution temporelle des taux d'élimination des hydrocarbures pétroliers (B)	55
Figure 11: Évolution temporelle des micro-organismes totaux (C).....	57
Figure 12: Evolution temporelle des taux d'élimination des hydrocarbures pétroliers (C)	58
Figure 13: Comparaison de l'Évolution temporelle des micro-organismes totaux	60
Figure 14: Comparaison de l'Evolution temporelle des taux d'élimination des hydrocarbures.	60
Figure 15: Évolution temporelle des micro-organismes	61
Figure 16: Rendement d'élimination de TPH en fonction du temps.....	62

Liste des abréviations

BTEX : Benzène, Toluène, Éthylbenzène et Xylènes

COT : Carbone organique total

COV : Composés organiques volatils

EDTA : Ethylène Diamine Tétra Acétate

ETBE : éther éthyle tertiobutyle

FC : Fenton Conventionnel

FL : Fenton-Like

FM : Fenton modifié

HAPs : Hydrocarbures aromatiques polycycliques

HEIDA : Acide hydroxyethyliminodiacetic

Hu : Humidité du sol

Koc : Coefficient d'adsorption au carbone organique

Kow : Coefficient de partage octanol-eau

NTA : Acide nitrilotriacétique

PCB : Polychlorobiphényle

POA : Procédé d'oxydation avancée

POP : Polluant organique persistant

TBA : Tributylamine

HPTs : Hydrocarbures pétroliers totaux

UFC : Unités formant colonies

Introduction Générale



Introduction générale

Le sol fait partie intégrante des écosystèmes terrestres et constitue l'interface entre la surface de la terre et le socle rocheux avec des caractéristiques physiques, chimiques et biologiques distinctes. C'est un milieu très complexe issu d'interactions complexes entre le climat, la géologie, la végétation et l'activité biologique (**Perronnet et al., 2017**).

Au fil des années, le nombre de sites contaminés n'a cessé d'augmenter en raison des nombreuses activités humaines, industrielles en particulier, agricoles et minières, ainsi que l'utilisation de produits chimiques, qui sont autant de sources de pollution des sols couramment observées. Ces polluants peuvent avoir des impacts significatifs sur la qualité des sols et sur la santé humaine, notamment en cas d'exposition prolongée à des taux élevés de ces substances toxiques.

En effet, la contamination des sols par les hydrocarbures pétroliers représente un enjeu environnemental majeur, susceptible d'engendrer des répercussions négatives pour la santé humaine, la faune, la flore, ainsi que pour les écosystèmes terrestres dans leur ensemble. Les fuites de réservoirs de stockage, les déversements accidentels lors de la livraison ou du transport, ainsi que les pratiques de manipulation et d'utilisation inadéquates sont autant de facteurs qui peuvent concourir à la contamination des sols par les hydrocarbures.

Pour faire face à cette problématique, la remédiation des sols contaminés par les hydrocarbures nécessite une prise de conscience collective et des efforts soutenus à tous les niveaux. Des techniques de dépollution ont été donc mises en pratique, comme : l'extraction par solvant, la stabilisation / solidification, la phytoremédiation et la bioremédiation. Ces techniques sont souvent confrontées à des inconvénients potentiels : le coût élevé, le temps que peut prendre une technique pour être mise en œuvre, et enfin les incertitudes souvent présentes quant à l'efficacité de ces dernières, ce qui rend le procédé irréalisable.

En qualité de solution émergente, les procédés d'oxydation avancés constituent une bonne alternative pour la dépollution des sols sujets à une ancienne pollution par des polluants organiques toxiques et persistants et ont l'avantage d'être rapides et relativement efficaces (**Ferrarese et al., 2008; Goi et al., 2006**).

En effet, les techniques d'oxydation Fenton (classique, modifiée ou similaire) se distinguent face aux différents types de POAs par leur potentiel élevé pour l'oxydation des composés récalcitrants, ainsi que par leur simplicité de mise en œuvre.

Cependant, l'utilisation de ces réactifs oxydants peut également entraîner la production de sous-produits potentiellement toxiques, tels que des acides organiques (**Ouriache, 2020**). En outre, les POAs sont généralement coûteux et nécessitent une surveillance étroite pour garantir leur

Introduction générale

efficacité et éviter les effets indésirables sur l'environnement. Malgré ces inconvénients, les POAs restent une option prometteuse pour la dépollution des sols contaminés par des polluants organiques persistants.

Pour surmonter ces inconvénients, l'oxydation de type Fenton-like a été développée à l'aide de catalyseurs tels que les oxydes de fer minéraux ou du fer zéro valent, pour une dégradation efficace des contaminants organiques dans la gamme de pH neutre (**Usman et al., 2012**). L'ajout d'agents chélateurs, tels que le catéchol, l'acide gallique, l'acide oxalique et l'acide éthylène diamine tétra-acétique, est généralement recommandé pour améliorer l'efficacité du traitement Fenton-like et prévenir la précipitation du fer à pH naturel du sol.

Dans la présente étude, nous explorons l'application d'un traitement combiné de type oxydation Fenton-like chimique et de stimulation biologique des microorganismes dans un bioréacteur en phase solide. Cette approche présente l'avantage d'utiliser peu d'énergie pour l'aération forcée, ce qui la rend économiquement viable même pour des durées de traitement prolongées.

Le traitement du sol a été effectué dans des réacteurs en phase solide, à la fois à petite échelle (microcosme) et à plus grande échelle dans un réacteur semi-pilote de laboratoire. Les conditions aérobies ont été maintenues tout au long du traitement, favorisant ainsi l'oxydation biologique.

L'objectif final de cette étude est d'évaluer l'efficacité de ce traitement combiné pour remédier à la pollution par les hydrocarbures pétroliers dans les sols contaminés, en mettant l'accent sur son application à grande échelle.

Notre travail se structure de la manière suivante :

- **Une synthèse bibliographique** approfondie, qui comprend une section dédiée à la pollution des sols et aux différentes méthodes de traitement. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux procédés d'oxydation Fenton et à leur combinaison avec des traitements biologiques, pour pallier les problèmes de toxicité et de récalcitrance de certains hydrocarbures.
- **Une partie expérimentale** scindée en deux volets :
 - Le premier volet est consacré à la présentation du matériel et des méthodes utilisés pour la caractérisation du sol et la détermination des différents paramètres d'étude pour le suivi de l'efficacité du traitement ;

Introduction générale

- Le deuxième volet 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 ainsi notre étude par une **conclusion générale**.

Partie 1 :
Etude bibliographique

Chapitre 1 :
La pollution des sols

Introduction

La pollution des sols fait référence à la concentration plus ou moins importante de toute substance dans les sols, quel que soit son type.

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 la production d'énergie (**Ballerini & Vandecasteele, 1999**).

Cette pollution est une préoccupation majeure en raison du nombre de sites contaminés et de leur impact sur l'environnement et la santé humaine pour de nombreux pays. Le recensement des sites et des sols pollués et la caractérisation des polluants mettent en évidence que les hydrocarbures seraient impliqués dans plus de 70% des cas (**Bispo et al., 2009**). Liu et al. (2008) rapportent que plus de 1200 sites contaminés par les hydrocarbures sont sous régulation aux États-Unis et environ plus de 32000 sites étaient considérés comme sources de contamination potentielle. (**Baker & Herson, 1994**).

C'est pour cela, nous nous intéressons plus particulièrement à la pollution des sols par les hydrocarbures pétroliers.

La pollution des sols par les hydrocarbures pétroliers

La pollution des sols par les hydrocarbures pétroliers constitue un problème majeur de santé publique et environnementale. En effet, l'exploitation et l'utilisation de ces produits entraînent des rejets accidentels ou des fuites qui peuvent contaminer durablement les sols et les eaux souterraines. Les hydrocarbures pétroliers, qui se caractérisent par leur complexité et leur diversité, présentent pour certains (HAPs, PCB, ...) des risques écotoxicologiques élevés pour les écosystèmes et la biodiversité.

Le raffinage du pétrole donne des rejets de produits toxiques tels que les HAPs, alors que son stockage est souvent sujet à des fuites. Le transport représente la source la plus conséquente puisqu'à toutes ses étapes il y a des pertes (**Bakhti et al., 2001**).

En Algérie, le transport du pétrole des lieux de production au sud vers les unités industrielles implantées au nord augmente le risque de déversements accidentels, et de fait la contamination du sol et sous-sol par les hydrocarbures pétroliers voire même les eaux souterraines.

De plus, la dégradation naturelle de certains composés des produits pétroliers est très lente, ce qui les rend particulièrement récalcitrantes et difficilement éliminables. Dans ce contexte, il est

essentiel de développer des méthodes efficaces de dépollution des sols pour protéger l'environnement et les populations exposées.

Les Hydrocarbures Pétroliers

Les hydrocarbures pétroliers font partie des produits chimiques les plus importants pour l'humanité et sont notamment utilisés comme source d'énergie primaire (Varjani, 2017). Ce sont des composés, comme leur nom l'indique, d'atomes d'hydrogène et d'atomes de carbone de formule brute : C_mH_n où n et m sont des entiers naturels. La formation de ces derniers est étroitement liée à l'histoire géologique de la terre dont le temps se mesure en millions d'années. Les hydrocarbures constituent une source d'énergie vitale pour de nombreux secteurs industriels. Cependant, leur utilisation intensive et leurs déversements accidentels ou intentionnels ont des conséquences néfastes sur l'environnement, notamment sur la qualité des sols. En effet, les hydrocarbures pétroliers sont des polluants majeurs des sols, susceptibles de provoquer une dégradation importante de l'écosystème associé, ainsi que des effets toxiques pour les êtres vivants qui y sont exposés. La maîtrise de leur impact environnemental est donc un enjeu majeur pour les industries pétrolières, les acteurs de l'environnement, ainsi que les populations locales.

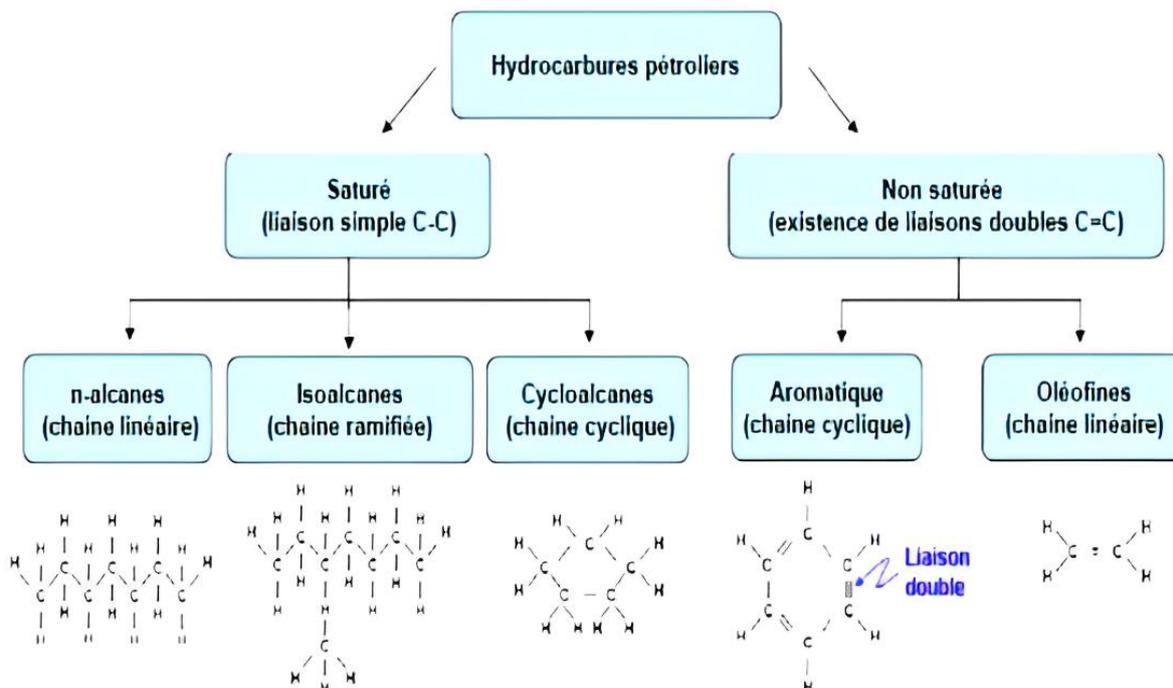
2.1.1 La composition chimique des hydrocarbures pétroliers

Chacun des hydrocarbures est constitué d'un nombre différent d'atomes de carbone et d'hydrogène organisés en molécules de taille et de structure différentes, déterminant ainsi leur état physique. La différence de composition chimique des hydrocarbures pétroliers est due à leur origine et leur processus de formation géologique. En conséquence, les hydrocarbures pétroliers peuvent présenter une grande diversité de composés chimiques, allant de simples molécules à chaînes courtes à des composés très complexes à chaînes longues.

Le tableau 1 sera utilisé pour effectuer une analyse détaillée des compositions élémentaires des hydrocarbures pétroliers.

Tableau 1: Composition élémentaires des hydrocarbures pétroliers (Seibig et van Eldik 1997)

Éléments	Carbone	Hydrogène	Azote	Oxygène	Soufre	Métaux
Pourcentages	83 à 87%.	10 à 14%	0,1 à 2 ,0%	0,05 à 6,0 %	0,05 à 6,0%	<0,1%



• **Figure 1:** Structure moléculaire de base des principaux hydrocarbures pétrolier (Colombano et al.)

2.1.2 Les caractéristiques physico-chimiques des hydrocarbures pétroliers

Il existe plusieurs caractéristiques physiques qui peuvent être utilisées pour identifier et différencier les hydrocarbures pétroliers, ainsi que pour prédire leur comportement dans l'environnement. Ces propriétés sont décrites de façon sommaire dans les sections suivantes.

- **La Masse Volumique :** Correspond à la quantité de matière contenue dans un volume défini de la substance en question, et permet de distinguer les hydrocarbures légers et lourds tels que les hydrocarbures pétroliers plus légers ont une masse volumique plus faible que les hydrocarbures plus lourds.

- **La Solubilité :** C'est la capacité d'une substance à se dissoudre dans la colonne d'eau. Elle dépend de la structure moléculaire de l'hydrocarbure et des propriétés du solvant.

En général, les hydrocarbures sont peu solubles dans l'eau, mais ils peuvent être très solubles dans des solvants organiques tels que : l'éthanol, l'acétone ou le benzène.

Il est important de noter que les hydrocarbures peu solubles dans l'eau ont tendance à flotter à la surface, formant une couche visible qui peut être récupérée facilement. En revanche, les hydrocarbures relativement solubles peuvent se disperser dans l'eau, créant ainsi une pollution difficile à gérer qui est par la suite adsorbée par la faune et la flore du sol.

- **La Densité** : Correspond à la masse par unité de volume et est utilisée pour distinguer les hydrocarbures pétroliers légers et lourds. La plupart des hydrocarbures ont des densités qui varient entre **0,70 et 0,99** à **15°C**.

- **La Viscosité et le point d'écoulement** : Deux propriétés importantes des produits pétroliers qui peuvent avoir un impact sur leur utilisation et leur transport.

- **Le point d'écoulement** : C'est la température à laquelle un liquide commence à se solidifier et ne peut plus s'écouler. Les produits pétroliers peuvent avoir des points d'écoulement différents en fonction de leur composition et de leur traitement.

- **La viscosité** : C'est une mesure de la résistance d'un liquide à l'écoulement. Les liquides plus visqueux ont une résistance plus élevée à l'écoulement et les liquides moins visqueux s'écoulent plus facilement. La viscosité des produits pétroliers dépend de leur composition, de la température et de la pression. Aux températures élevées, la viscosité des produits pétroliers a tendance à diminuer.

- **La Tension de vapeur** : Un facteur déterminant pour contrôler le taux d'évaporation des hydrocarbures ainsi que leur concentration dans l'air.

- **Le Point d'éclair** : ou point d'inflammabilité, est la température à partir de laquelle un produit génère suffisamment de vapeurs pour former un mélange inflammable lorsqu'il est exposé à une flamme ou une étincelle. Il est important de noter que les hydrocarbures récemment répandus sont hautement inflammables tant que leurs composants volatils ne se sont pas encore évaporés et dispersés dans l'atmosphère.

- **Le coefficient de partage octanol-eau (Kow)** : C'est une mesure de la solubilité d'une substance dans l'eau par rapport à sa solubilité dans l'octanol. Un Kow élevé indique que la substance est plus soluble dans l'octanol que dans l'eau, tandis qu'un Kow faible indique que la substance est plus soluble dans l'eau. Les hydrocarbures ont souvent un faible Kow (**Sire & Amouroux, 2016**) Les valeurs de Kow peuvent varier considérablement selon le type et la structure des hydrocarbures, ainsi que selon les conditions environnementales telles que la température et le pH.

- **Le coefficient d'adsorption au carbone organique (Koc)** : C'est un paramètre qui mesure la capacité d'un composé chimique à se lier à la matière organique du sol ou d'autres matériaux contenant du carbone organique. Il est utilisé pour évaluer le potentiel de

contamination du sol et des eaux souterraines par les produits chimiques, ainsi que pour prédire leur distribution et leur comportement dans l'environnement.

En général, les hydrocarbures ont un faible K_{oc} , donc une faible affinité pour la matière organique du sol et une tendance à être moins adsorbés. Cela peut rendre les hydrocarbures plus mobiles dans le sol et les eaux souterraines et donc augmenter leur potentiel de contamination environnementale (Agouillal, 2011).

2.1.3 Devenir des hydrocarbures pétroliers dans le sol

À la suite d'un déversement d'hydrocarbures au niveau du sol, ces derniers ont soumis à différents processus d'altération physique, chimique et biologique qui vont déterminer leur devenir dans le milieu. Toutefois, il est difficile de prédire avec certitude comment un polluant se comportera dans le sol, car il s'agit d'un système complexe, hétérogène et en évolution constante au fil du temps.

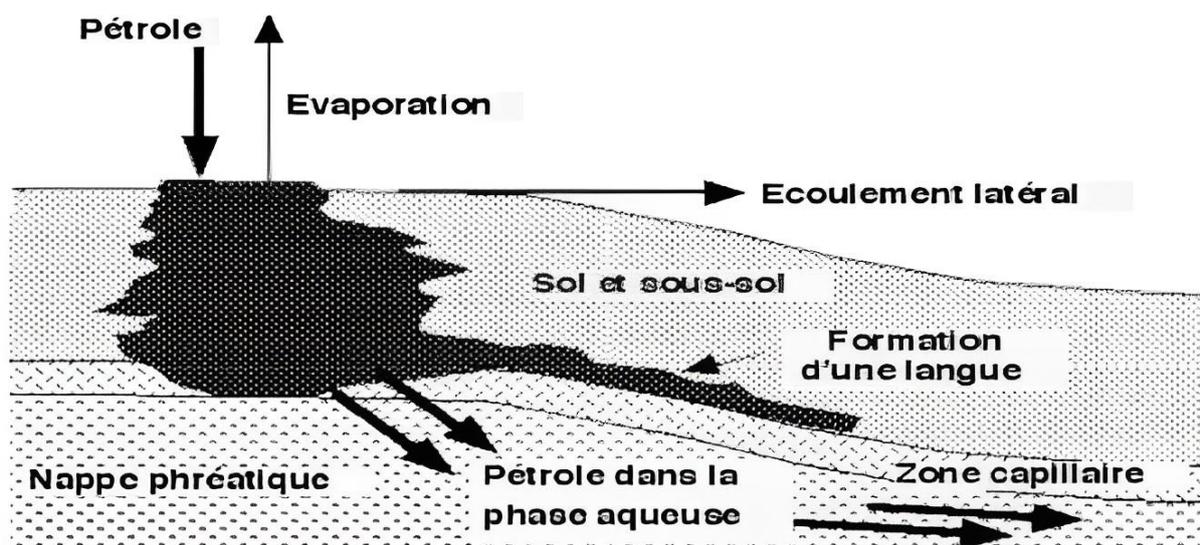


Figure 2: Devenir des hydrocarbures dans le sol (Colombano et al., s. d.)

Ces phénomènes abiotiques et biotiques dépendent de diverses propriétés intrinsèques des polluants et du milieu récepteur sont résumées ci-dessous :

- **L'évaporation** : C'est le processus qui débute immédiatement après un déversement d'hydrocarbures et peut se poursuivre pendant quelques jours. Lorsqu'un déversement d'hydrocarbures pétroliers survient, l'évaporation est généralement le processus qui entraîne la plus grande perte de masse pour les hydrocarbures légers.

Ainsi, quelques jours après un déversement, les hydrocarbures peuvent perdre jusqu'à 75% de leur volume initial et les bruts moyens, jusqu'à 40%. En revanche, les hydrocarbures lourds ne perdent pas plus de 10% de leur volume durant les premiers jours suite à un déversement (**Chaplin et al., 2002**).

- **Emulsification** : Les hydrocarbures pétroliers peuvent se mélanger à l'eau pour former deux types d'émulsions : l'eau dans l'huile et l'huile dans l'eau. Les émulsions eau -huile sont principalement constituées de composés polaires, de résines et d'asphaltées. Elles sont très stables et difficiles à dégrader, ce qui peut causer de graves dommages aux zones côtières. A l'inverse, les émulsions huile - eau sont plus facilement éliminées et favorisent la biodégradation grâce à la production de substances émulsifiantes (biosurfactants) qui aident à la dispersion et à la dissolution des hydrocarbures (**Karim, 1998**).

- **Photo-Oxydation** : Un processus de dégradation qui se produit lorsque les hydrocarbures sont exposés à la lumière du soleil en présence d'oxygène. Ce mode de transformation dépend de la nature des hydrocarbures et de la présence de composés non hydrocarbonés. La photo oxydation touche plus particulièrement les composés aromatiques qui sont plus photosensibles que les composés aliphatiques. D'autre part, les composés ramifiés sont plus facilement photo-oxydés que les n-alcanes (**Rontani & Giusti, 1987**). Les rayons ultraviolets (UV) du soleil réagissent avec les hydrocarbures, provoquant la formation de radicaux libres et d'autres espèces réactives de l'oxygène.

- **Biodégradation**: La dégradation microbienne est un mécanisme naturel et primordial pour dépolluer les sites contaminés par les hydrocarbures(**Ward et al., 2003**). La biodégradation correspond à la décomposition de polluants organiques par des microorganismes (bactéries, champignons ou algues). Les polluants sont convertis en dioxyde de carbone (lorsque la biodégradation est totale), en eau et en énergie pour construire de la biomasse.

Les hydrocarbures pétroliers sont soumis à la biodégradation dès que les micro-organismes capables de les utiliser et peuvent se développer (**Noel, 2014**). La biodégradation peut être réalisée soit en conditions aérobies (conditions oxydantes) (Fig. 3), si l'oxygène agit comme un accepteur terminal des électrons, soit en conditions anaérobies (conditions réductrices),

en présence de nitrates, sulfates et/ou bicarbonates, qui jouent le rôle d'accepteurs terminaux (Kumar et al., 2006).

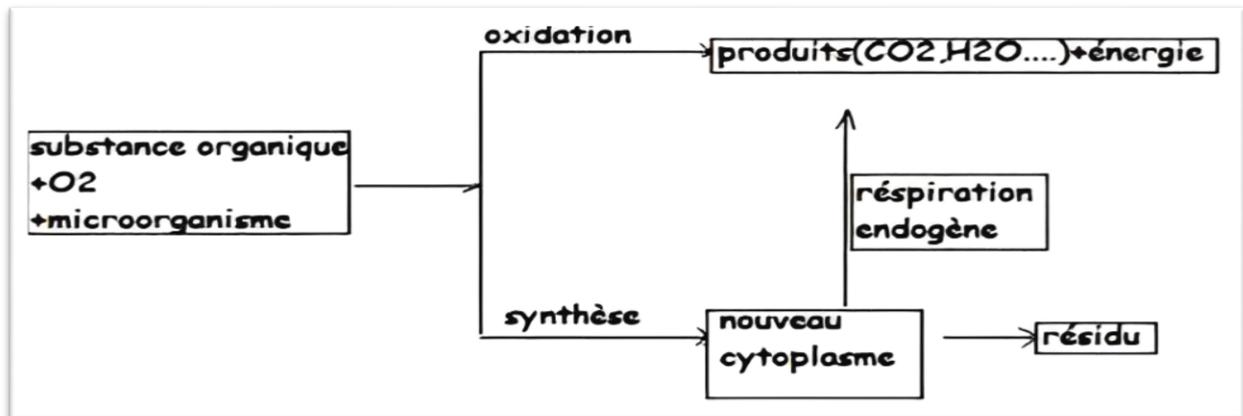


Figure 3: Dégradation des matières organiques (Hongwei et al., 2002).

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 (Ouriache, 2020).

La biodégradation des hydrocarbures est généralement plus efficace pour les molécules d'alcane plus simples, en particulier celles qui ont un nombre d'atomes de carbone compris entre 12 et 20.

Pour des structures moléculaires des hydrocarbures plus complexes, le taux de biodégradation diminue. Les composés aromatiques se dégradent à une vitesse beaucoup plus lente que les alcanes, et cette vitesse de dégradation diminue avec l'augmentation de la taille des molécules et la présence de groupements alkyles. Les alcanes ramifiés, les hydrocarbures multi cycliques et les composés aromatiques substitués sont dégradés plus lentement (SILVA, 2007).

Enfin, les composés polaires du pétrole, tels que les résines et les asphaltes, sont les plus résistants à la dégradation microbienne. Leur structure chimique complexe et leur nature plus insoluble dans l'eau rendent leur biodégradation plus difficile pour les microorganismes. Il peut arriver que des composés potentiellement biodégradables ne subissent pas d'attaques par les microorganismes (SILVA, 2007). Plusieurs raisons peuvent être suggérées :

- Le polluant n'est pas disponible pour les microorganismes ;
- Les teneurs intrinsèques en nutriments nécessaires sont insuffisantes ;

- La concentration du polluant est trop élevée dans le site de sorte qu'elle empêche la prolifération microbienne ;
- La présence de mélanges de substances peut développer les phénomènes d'inhibition et stopper le processus, en empoisonnant les microorganismes présents. .

2.1.4 Les Microorganismes dégradeurs des hydrocarbures :

Une grande variété de microorganismes indigènes du sol a la capacité de dégrader les hydrocarbures pétroliers (**Huang et al., 2019**). Les microorganismes dégradeurs des hydrocarbures sont des organismes, principalement des bactéries et des champignons, capables de métaboliser et de décomposer les hydrocarbures présents dans l'environnement. Ces microorganismes utilisent les hydrocarbures comme source de carbone et d'énergie pour leur croissance et leur métabolisme.

Les bactéries et les champignons sont des médiateurs primaires dans la dégradation des hydrocarbures, les plus étudiés et semblent les plus efficaces. En effet, ils sont capables de métaboliser une large gamme des hydrocarbures, les transformant partiellement en métabolites ou en les minéralisant complètement (**Lu et al., 2010**).

Les différents genres bactériens fréquemment décrits pour leur capacité à dégrader les hydrocarbures dans le sol comprennent : *Achromobacter*, *Acinetobacter*, *Alcaligenes*, *Arthrobacter*, *Bacillus*, *Burkholderia*, *Collimonas*, *Corynebacterium*, *Dietzia*, *Flavobacterium*, *Gordonia*, *Micrococcus*, *Mycobacterium*, *Nocardia*, *Nocardioides*, *Pseudomonas*, *Ralstonia*, *Rhodococcus*, *Sphingomonas*, *Variovorax* et d'autres clones bactériens (**Cerniglia, 1993; Hamamura et al., 2006; Juhasz & Naidu, 2000; Leahy & Colwell, 1990**).

2.1.5 Facteurs influençant la biodégradation des hydrocarbures :

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

- **Température** : En règle générale, la biodégradation est plus rapide aux températures élevées qui favorisent l'activité métabolique des microorganismes dégradeurs d'hydrocarbures. La dégradation des HAP et PCP du sol est plus importante à 42°C et est accélérée de 19% par rapport à un traitement à température de 21°C (**Iqbal et al., 2007**).

- **pH:** La plupart des micro-organismes sont capables de se développer dans un intervalle de pH allant de 5 à 9 avec un optimum se situant aux alentours de 7 légèrement alcalin (**Gabet, 2004**). La dégradation des hydrocarbures est maximale pour des pH compris entre 7,5 et 7,8 et est inhibée pour des valeurs inférieures (**Arrar, 2007**).

- **Humidité :** De manière générale, l'eau dans les sols doit être présente en quantité suffisante pour permettre l'activité microbienne. Mais elle peut également la limiter, en empêchant la diffusion de l'oxygène, si elle se trouve en quantité trop importante (**Berthelin et al., 1994**). Dans le cas d'un sol sec, aucune diminution des teneurs en contaminants n'était observée alors que pour un sol humidifié à 40% de la capacité de rétention du sol, la diminution des teneurs en HAP totaux atteint 87% au bout de 200 jours d'incubation (**Viñas et al., 2005**).

- **L'Oxygène :** La présence d'oxygène dans le milieu est essentielle pour la biodégradation aérobie des hydrocarbures. L'oxydation par l'oxygène semble être le mécanisme primaire dans la biodégradation des hydrocarbures (**Arrar, 2007**). Dans des conditions de faible disponibilité en oxygène, telle que la zone anoxique des sédiments, la biodégradation peut être plus lente ou limitée. La dégradation anaérobie des composés hydrocarbonés par les micro-organismes peut se produire mais les cinétiques sont beaucoup plus lentes que celles de la biodégradation aérobie (**Liu et al., 2011**).

- **Disponibilité de nutriments :** Les sols contaminés par les hydrocarbures sont souvent limités en nutriments en raison de l'apport excessif en carbone du combustible sans apport important en nutriments. L'azote et le phosphore sont souvent identifiés comme des facteurs limitant à la biodégradation dans les sols (**Sun & Yan, 2008**).

En général, c'est le rapport molaire C/N/P de 100/10/1 qui est considéré comme optimal et est préconisé (**Sabaté et al., 2004**). Selon d'autres études, le rapport C/N approprié et/ou optimal pour la biodégradation s'étend de 14/1 jusqu'à 560/1 (**Møller et al., 1995**).

- **Nature des hydrocarbures :** Les structures moléculaires des hydrocarbures peuvent varier en termes de complexité, de taille et de ramification. En général, les hydrocarbures plus simples sont plus facilement biodégradables que les hydrocarbures plus complexes.

- **Structure du sol :** Les performances et l'efficacité du procédé biologique appliqué sont influencées par la structure et la nature du sol. Des études ont révélé que la présence d'agrégats de sol pouvait réduire l'efficacité de la biodégradation.

Chapitre 02 :
***Les techniques de traitement
des sols pollués***

2.1 Introduction

Lorsqu'il s'agit de traiter les sols contaminés, plusieurs techniques sont disponibles pour réduire ou éliminer les substances toxiques présentes. Ces techniques de traitement du sol visent à restaurer la qualité et la fonctionnalité des sols, tout en réduisant les risques pour l'environnement et la santé humaine. Parmi les méthodes les plus couramment utilisées, on trouve la bioremédiation, l'extraction sous vide et traitement, la stabilisation/solidification, l'oxydation chimique, l'incinération, la phytoremédiation, ... Chaque technique présente des avantages et des limitations spécifiques, et le choix de la méthode dépendra de divers facteurs tels que le type et la concentration des contaminants, les caractéristiques du site, les contraintes réglementaires et les objectifs de réhabilitation. En combinant ces différentes approches, il est possible de mettre en place des stratégies de traitement du sol efficaces et adaptées à chaque situation de contamination.

2.2 Définition et classification des procédés de traitement des sols.

Différents procédés de traitement des sols existent. On peut distinguer :

- **Les procédés physiques** qui reposent sur l'utilisation de fluides présents dans le sol ou injectés pour transporter la pollution vers des points d'extraction ou l'immobiliser. (SIMONNOT & CROZE, 2008)
- **Les procédés thermiques** qui ont recours à la chaleur pour détruire le polluant, l'isoler ou le rendre inerte (par exemple la vitrification). (Dufresne, 2013)
- **Les procédés chimiques** qui exploitent les propriétés chimiques des polluants grâce à des réactions appropriées pour les inactiver ou les détruire, ou pour les séparer du milieu pollué.
- **Les procédés biologiques** qui consistent à utiliser principalement des bactéries pour encourager la dégradation complète ou partielle des polluants. Certains bioprocédés peuvent également aider à fixer ou solubiliser certains polluants. (Jørgensen et al., 2000)

Ces différents procédés peuvent être réalisés selon :

- **Traitement ex-situ** : qui consiste à extraire le sol pollué du site et à le transporter vers un centre de traitement approprié.
- **Traitement in situ** : qui se déroule sur place sans excavation. Dans ce cas, le polluant peut être extrait, décomposé ou fixé dans le sol. (Elektorowicz, 1994).

- **Hors Situ** : La dépollution hors site fait référence à une approche où les activités de dépollution sont réalisées en dehors de l'emplacement contaminé. Cela implique généralement de transporter les matériaux pollués vers des installations spécialisées où ils seront traités, éliminés ou transformés de manière appropriée. La dépollution hors site peut être nécessaire lorsque la contamination est étendue, complexe ou nécessite des technologies spécifiques qui ne sont pas disponibles sur place. Cette approche permet de minimiser les risques liés à la contamination et de restaurer les sites pollués à des niveaux acceptables de qualité environnementale.

Le tableau 2 donne quelques techniques de réhabilitation des sols pollués sont répertoriées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 2: Différentes techniques de réhabilitation des sols

Catégorie de traitement	Nature du traitement	Type de traitement
Confinement	Physique	Confinement hydraulique (pompage)
		Confinement physique
In situ (sur place)	Physique	Venting /Extraction sous vide
		Stripping Injection d'air ou de vapeur Solvants chlorés volatils
		Extraction électrique
	Thermique	Désorption thermique
		Chauffage direct ou indirect
	Chimique	Pyrolyse Chauffage direct ou indirect
		Extraction par Solvant
		Immobilisation
	Biologique	Oxydation
		Bioventing
		Biofiltration
		Bioslurping
Ex Situ (Hors Site)	Biologique (Biostimulation /bioaugmentation)	Phytoremédiation
		Landfarming
		Biopiles
		Compostage
		Bioréacteur

2.2.1 Les procédés biologiques

Les procédés de traitement appelés "oxydations biologiques" utilisent des microorganismes pour des réactions d'oxydoréduction, qui suivent la formule :



Ces réactions peuvent avoir lieu en conditions anaérobies ou aérobies, mais la présence d'oxygène accélère le processus de dégradation (**Soltani, 2004**).

Les techniques de bioremédiation tirent parti des propriétés de dépollution offertes par les microorganismes, tels que les bactéries et les champignons. Ces microorganismes peuvent être présents naturellement dans le sol contaminé ou ajoutés intentionnellement. Les techniques de bioremédiation peuvent être classées en différentes catégories en fonction des principes biologiques ou des modes de dépollution utilisés. Ces techniques reposent essentiellement sur :

2.2.1.1 La Bioaugmentation

Cette méthode consiste à introduire des micro-organismes dégradeurs dans le sol afin d'aider les micro-organismes déjà présents à réduire ou éliminer les contaminants. Les différentes espèces microbiennes ont des capacités et des préférences enzymatiques variées pour la dégradation des composés pétroliers.

Certains microorganismes sont capables de dégrader des alcanes linéaires, ramifiés ou cycliques, tandis que d'autres ont une préférence pour les composés mono- ou polynucléaires aromatiques. Il existe également des micro-organismes qui peuvent dégrader à la fois les alcanes et les composés aromatiques. (**Adams et al., 2015**)

2.2.1.2 La Biostimulation

Cette méthode consiste à modifier l'environnement afin de stimuler l'activité des bactéries du sol. Cela peut être réalisé en ajoutant divers nutriments limitants ainsi que des accepteurs d'électrons tels que le phosphore, l'azote et l'oxygène présents en quantités trop faibles pour permettre une activité microbienne suffisante (**Perfumo et al., 2007; Piehler et al., 1999; Elektorowicz, 1994**).

La biostimulation entraîne une augmentation significative des taux de biodégradation aérobie par rapport à l'atténuation naturelle. En effet, L'apport d'oxygène favorise la croissance des

bactéries dégradant les hydrocarbures, considérées comme les principales bénéficiaires de cette technique (**Perfumo et al., 2007**) .

Les contaminants les plus couramment traités par la biostimulation sont les composants des hydrocarbures pétroliers tels que les BTEX, les HAPs et les HPTs, ainsi que des composés oxygénés apparentés comme le MTBE, l'ETBE et le TBA.

Avant d'appliquer la biostimulation, des études de biodégradabilité en laboratoire sont souvent réalisées pour évaluer la nécessité d'ajouter des macro et micronutriments. Cela permet de déterminer précisément les conditions optimales pour stimuler la dégradation des contaminants et d'adapter les solutions de biostimulation en conséquence.

La biostimulation est généralement utilisée pour des niveaux de contamination faibles à modérés, en particulier pour les composés présents dans les hydrocarbures pétroliers.

En cas de niveaux élevés de contamination, elle est souvent combinée avec des traitements plus puissants, tels que l'oxydation chimique in situ, avant de passer à la biostimulation pour traiter les contaminants restants de niveau inférieur et plus dispersés.

Dans le cas de notre étude, la biostimulation est le procédé suivi dans le cadre du traitement biologique de notre sol en utilisant un réacteur à un seul jet semi-pilote.

2.2.1.3 Les Bioréacteurs

D'après la définition de **Williams (2002)**, un bioréacteur est un système qui permet la conversion biologique à travers l'utilisation d'enzymes, de micro-organismes ou de cellules animales. Les bioréacteurs sont généralement composés de réservoirs (appelés réacteurs) contenant une biomasse en suspension ou un milieu fixe, et ils peuvent fonctionner en aérobie ou en anaérobie. Ils sont particulièrement utiles lorsque la pollution est concentrée ou lorsque les micro-organismes ne peuvent pas se développer dans des conditions non contrôlées. Les bioréacteurs présentent des avantages considérables :

- Il est possible d'atteindre rapidement des conditions optimales de biodégradation, ce qui conduit à de bons rendements opérationnels même pour des temps de contact relativement courts.
- Les temps de réaction peuvent être ajustés en continu en fonction des concentrations mesurées de polluant résiduel, de métabolites et de biomasse dans le réacteur (**Costes & Druelle, 1997**).
- Grâce à des systèmes de contrôle, il est possible de gérer et de réguler avec précision le processus de biodégradation. Il est facile de mettre en place des

systèmes de contrôle de pH, de température, d'humidité et de teneur en nutriments ;

- Il est facile de réaliser le mélange entre le sol à traiter et les micro-organismes d'une part, et les nutriments d'autre part. De plus, l'aération de l'ensemble est facile à réaliser.
- En outre, pour le traitement, il est possible de déterminer les micro-organismes les mieux adaptés en fonction du polluant. Il peut s'agir de souches bactériennes provenant du milieu pollué ou de souches autochtones qui seront inoculées dans le réacteur.

Il existe cependant plusieurs types de bioréacteurs :

a- Bioslurry : La méthode de Bioslurry est utilisée pour la décontamination des sols, des sédiments et des boues. Cette méthode est particulièrement utile pour traiter des sols qui sont généralement difficiles à traiter avec d'autres procédés. Pour mettre en œuvre cette méthode, les terres tamisées sont mélangées avec de l'eau, qui peut être enrichie en azote et en phosphore, pour former une boue dont la teneur en matière en suspension est généralement de 25 à 30% en poids. (**Barooah & Bortharkur, 1999**). Cette boue est ensuite injectée dans un ou plusieurs réacteurs, dont le volume peut atteindre plusieurs centaines de mètres cubes.

b- Bioréacteur de type boues activées : Tout d'abord, le sol contaminé est traité pour séparer les grosses particules de sol et les roches des particules fines, car les contaminants adhèrent généralement à ces dernières. Ensuite, le sol est mélangé avec de l'eau pour former des boues. Les boues sont ensuite acheminées dans une série de bassins d'aération où différents éléments sont ajoutés en fonction de la décontamination à effectuer. L'utilisation de ce bioréacteur est bénéfique car elle permet d'accélérer considérablement la vitesse de dégradation des polluants en contrôlant les conditions environnementales et en augmentant la biodisponibilité (**R.Samon, 1997**) Cette technologie présente donc un potentiel intéressant pour le traitement des polluants récalcitrants tels que les PCBs et les HAPs.

c- Bioréacteurs de type « sol immobilisé » : Le concept de bioréacteurs de type "sol immobilisé" repose sur l'immobilisation du sol dans un réacteur à injection d'air. Les particules de sol sont capturées dans les pores de géotextiles pour activer les microorganismes qui se trouvent à la surface de ces particules.

Une application de cette technique a été adoptée par **Karamanov** et ses collègues (**Koran et al., 2001**) pour dépolluer un sol contaminé par les hydrocarbures dans un nouveau bioréacteur.

Ce dernier est basé sur l'occlusion des particules de sol contenant des microorganismes capables de dégrader les polluants.

d-Bioréacteur à sol statique : Ce type de bioréacteur permet le traitement du sol sans avoir besoin d'une phase aqueuse. Le sol est traité avec des nutriments tels que l'azote et le phosphore pour faciliter l'agglomération des particules. En plus, l'humidité du sol est ajustée pour augmenter la biodisponibilité des polluants, tandis que des mouvements occasionnels améliorent le processus de dégradation des contaminants, réduisant ainsi le temps nécessaire pour décontaminer les composés récalcitrants (**Samon, 1997**)

e- Bioréacteur à lit fluidisé : L'usage de ce type de bioréacteur est relativement récent dans le domaine du traitement biologique pour répondre à la demande croissante de procédés intensifs. L'utilisation de ce type de bioréacteur nécessite la prise en compte de plusieurs facteurs, tels que la quantité de biofilm, les supports utilisés, les distributeurs d'air et l'expansion du lit. (**Lertpocasombut, 1991**). En général, un bioréacteur à lit fluidisé peut être utilisé dans différents domaines, tels que la fermentation et le traitement des eaux usées. (**Wright & Raper, 1996; Sokó\l & Halfani, 1999**)

1.1.2 Les procédés d'oxydation avancée :

Les technologies d'oxydation avancée sont très intéressantes pour la décontamination rapide des sols et des sites pollués par des produits organiques persistants ou réfractaires.

Les radicaux hydroxyles (OH) possèdent un fort pouvoir oxydant, une réactivité extrême et une non-sélectivité envers les micropolluants organiques, ce qui leur permet de dégrader efficacement la quasi-totalité de ces polluants. Au cours des deux dernières décennies, de nombreuses études de recherche ont porté sur les procédés d'oxydation avancée (POAs) :

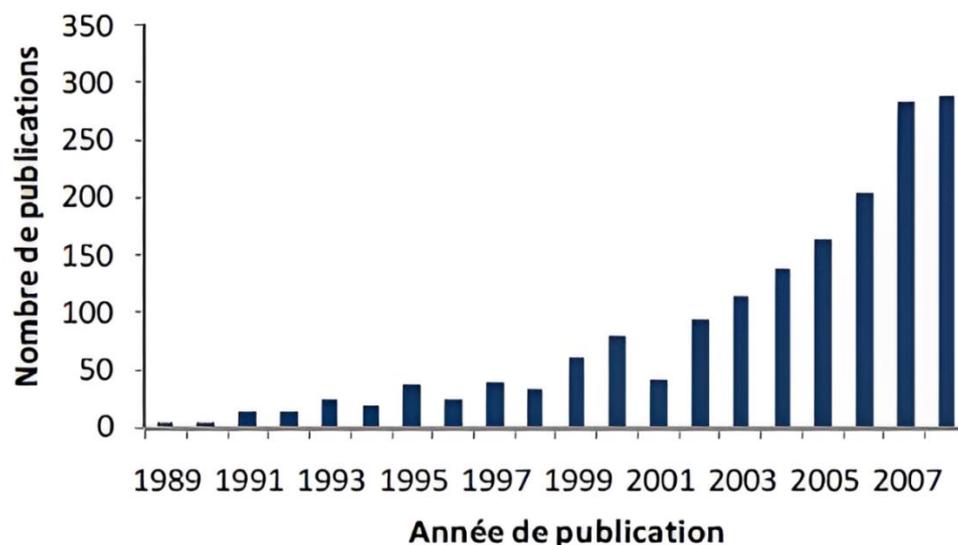


Figure 4: Nombre de travaux publiés sur les procédés d'oxydation avancée (Haddou, 2010)

Glaze et al. (1987) ont défini les procédés d'oxydation avancée comme des méthodes de traitement des eaux qui se déroulent à température et pression ambiantes et qui permettent l'élimination des composés organiques thermodynamiquement instables (**Pera-Titus et al., 2004**). Ces procédés, qui utilisent des intermédiaires radicalaires tels que les radicaux hydroxyles $\bullet\text{OH}$, ont prouvé leur grande efficacité pour atteindre un haut degré d'oxydation (**Benatti et al., 2006**).

Le radical hydroxyle ($\bullet\text{OH}$) est un oxydant très puissant qui possède un potentiel oxydant extrêmement élevé, dépassant même celui du fluor, avec une valeur de $E^\circ = 2,8 \text{ V/ENH}$ à 25°C . Sa réactivité est telle qu'il est capable d'attaquer pratiquement tous les substrats organiques, organométalliques et minéraux, ce qui en fait un outil précieux pour l'oxydation ou la minéralisation de contaminants organiques résistants à d'autres oxydants plus courants tels que le peroxyde ou l'ozone.

Cependant, il est également peu sélectif et réagit rapidement avec la plupart des composés organiques, y compris les alcènes et les composés aromatiques, avec des constantes de vitesse de l'ordre de $10^9\text{-}10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui peut poser des défis pour sa manipulation. Les temps de réaction pour l'oxydation ou la minéralisation sont généralement de quelques minutes à quelques heures.

L'efficacité des techniques d'oxydation avancée dépend de divers paramètres, tels que la concentration de l'oxydant utilisé, l'intensité des rayons UV, le pH, la température, la composition du milieu, etc.

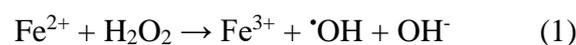
En effet, l'efficacité de l'oxydation radicalaire peut être compromise par la consommation des radicaux hydroxyle ($\cdot\text{OH}$) par des composés organiques ou inorganiques présents dans le milieu (Stahelin & Hoigne, 1982)

Parmi les diverses techniques d'oxydation avancée qui produisent des radicaux hydroxyles, on peut citer les procédés Fenton, les procédés d'oxydation avancée basés sur la photolyse (tels que l'UV et l'UV/H₂O₂), les procédés d'oxydation avancée basés sur l'ozonation (tels que l'O₃, l'O₃/UV, l'O₃/H₂O₂ et l'O₃/H₂O₂/UV), ainsi que les procédés d'oxydation avancée qui utilisent des semi-conducteurs (par exemple, TiO₂/UV). Toutefois, nous allons nous concentrer sur les procédés Fenton, qui sont les techniques les plus couramment utilisées pour le traitement des sols pollués.

2.2.3 Procédés Fenton

Au départ utilisé pour décontaminer les eaux contaminées par des composés organiques récalcitrants dans les effluents industriels, la réaction de Fenton a été adaptée ces dernières années à la dépollution des sols. Cela a été mis en évidence dans des travaux de recherche tels que ceux de Lu et al. (2010) et Nam et al. (2001).

En règle générale, la réaction de Fenton implique la présence de peroxyde d'hydrogène et la catalyse du fer présent dans le milieu, sous forme ionique ou métallique. Cette réaction génère le radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$), qui est extrêmement réactif (De Laat et al., 2004) et responsable de l'oxydation des polluants. Le mécanisme de dégradation d'un polluant par la réaction de Fenton est complexe, générant de nombreux intermédiaires réactionnels (Bielski et al., 1985 ; Buxton et al., 1988).



L'efficacité des réactions de Fenton peut être entravée par le piégeage des radicaux hydroxyles, ce qui réduit la quantité de radicaux disponibles pour décomposer les polluants.

Ce phénomène est particulièrement observé lorsque la quantité de catalyseur ou de peroxyde d'hydrogène est excessivement élevée, selon plusieurs études (Kang et al., 2006; Seol & Javandel, 2008; Pignatello, 1992; Baldrian et al., 2005; Kang & Hua, 2005).

La présence d'ions inorganiques tels que le Cl⁻, le Br⁻, le F⁻, le SO₄²⁻ ou le PO₄³⁻ dans le milieu réactionnel peut également entraver la réaction de Fenton en capturant les radicaux libres avec des ions ou en formant des complexes avec les espèces libres de fer (Fe) et de Fe (III). Cette observation a été rapportée dans plusieurs études, dont celles menées par (Pignatello, 1992; De Laat et al., 2004; Kiwi et al., 2000).

Si la réaction Fenton est menée jusqu'à son terme, les composés organiques sont convertis en dioxyde de carbone et en eau. Toutefois, si l'oxydation est partielle, les sous-produits de dégradation qui en résultent peuvent être biodégradables, comme indiqué dans l'étude de **(Kajitvichyanukul & Suntronvipart, 2006)**.

Plusieurs facteurs influencent l'efficacité des procédés de Fenton, notamment le pH, la concentration de fer et de peroxyde d'hydrogène, la concentration initiale des polluants et la température **(Flotron et al., 2003)**.

Il existe plusieurs variantes de traitement Fenton, qui se distinguent selon que la réaction catalytique se déroule dans un milieu homogène (Fenton conventionnel et modifié) ou hétérogène FL (Fenton-Like) **(Gan & Ng, 2012)**.

2.2.3.1 Fenton conventionnel et modifié

Les techniques de Fenton conventionnel et modifié utilisent toutes deux une réaction entre le peroxyde d'hydrogène et les ions Fe^{2+} , mais diffèrent principalement par les conditions de pH du milieu réactionnel. Le Fenton conventionnel nécessite un environnement très acide, avec un pH optimal compris entre 2 et 3 **(Yap et al., 2011)**. Toutefois, un pH très acide le rend incompatible avec les environnements aquatiques et terrestres où la vie est présente, ce qui a conduit au développement du Fenton modifié pour élargir son champ d'application aux milieux presque neutres. Le traitement Fenton modifié est défini par **Yap et al. (2011)** comme tout processus catalytique homogène qui s'écarte de la réaction de Fenton classique.

À pH neutre, le fer est susceptible de précipiter et de former des hydroxydes de fer, entraînant ainsi une faible activité catalytique.

Les traitements par Fenton modifié impliquent l'ajout d'un agent chélate (AC), par exemple, pour empêcher la précipitation de fer. Pendant l'oxydation Fenton, le radical hydroxyle arrache un atome d'hydrogène d'un hydrocarbure aromatique, formant ainsi un radical organique qui peut réagir avec le peroxyde pour produire davantage de radicaux hydroxyles, propageant ainsi le processus de Fenton selon **Legrini et al. (1993)**.



2.2.3.2. Fenton-Like

Afin de surmonter les inconvénients liés au procédé de Fenton homogène, des tentatives ont été entreprises pour développer des catalyseurs hétérogènes. Le procédé de Fenton-like, qui est basé sur une réaction entre le peroxyde d'hydrogène et des ions ferriques Fe^{3+} provenant de catalyseurs hétérogènes, a été développé dans ce contexte (**Gemeay et al., 2003; Letaïef et al., 2003**).

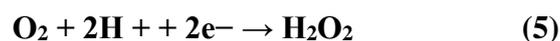
Les catalyseurs hétérogènes peuvent être également des oxydes de fer, tels que la goethite (α -FeOOH), l'hématite (α -Fe₂O₃) ou la magnétite (Fe₃O₄), qui sont présents dans le sol ou ajoutés en tant que réactifs.

Contrairement au procédé de Fenton homogène, le procédé de Fenton-Like peut être utilisé à des pH neutres ou plus élevés (**Neyens & Baeyens, 2003**) et la décomposition du peroxyde d'hydrogène suit le même mécanisme dans le Fenton-like que dans le Fenton homogène (**Lin & Gurol, 1998**).

Ainsi, le procédé de Fenton-Like est une alternative prometteuse au procédé de Fenton homogène pour la dégradation de polluants. En outre, les oxydes de fer présents naturellement dans le sol peuvent être utilisés pour ce processus, réduisant ainsi les coûts associés à l'utilisation de réactifs supplémentaires.

2.2.3.3 Traitement Photo-Fenton

L'irradiation aux UV peut être utilisée pour favoriser la régénération du fer (II) à partir du fer (III) dans un système Fenton. Par conséquent, dans certains cas, le système Fenton classique (Fe²⁺/H₂O₂) est activé en présence de rayonnements UV. Dans d'autres cas, le fer(II) initial est remplacé par une quantité catalytique de fer(III). Plus récemment, des procédés électrochimiques, également appelés électro-Fenton, ont été développés pour générer du fer(II) et/ou du peroxyde d'hydrogène dans le milieu. Ces processus utilisent des demi-réactions redox pour accomplir cette tâche :



Ce procédé présente l'avantage théorique de réduire au minimum les réactions concurrentes qui entraînent la consommation de radicaux hydroxyles, en fournissant de manière continue les réactifs nécessaires dans le milieu. (**Brillas et al., 1996 ; Ventura et al., 2002**).

2.3 Les procédés intégrés

Les processus de bioremédiation visent à transformer les contaminants en des formes moins dangereuses de manière écologique, avec une réduction de l'utilisation de produits chimiques et d'énergie (**Ward et al., 2003**). Cependant, la biodégradation des hydrocarbures se déroule généralement lentement et ne constitue pas une solution rapide. Plusieurs limitations ont entravé l'utilisation généralisée de la biorestauration en tant que méthode unique de traitement des hydrocarbures (**Lu et Tarr., 2000**). Parmi ces limitations, on peut citer : l'inhibition de la biodégradation par la toxicité des produits organiques persistants (POPs) à des concentrations élevées et l'incapacité à traiter efficacement les mélanges de contaminants. Aussi, la réhabilitation des sols contaminés par les hydrocarbures nécessite dans la plupart des cas des traitements intégrés.

Dans le contexte des sols contaminés par les hydrocarbures, il a été établi qu'aucune approche de réhabilitation individuelle ne pouvait conduire à une élimination complète de la pollution (**Ouriache, 2020**). Par conséquent, plusieurs stratégies de traitement combinant différentes technologies physico-chimiques ont été mises en œuvre pour remédier à cette situation. Parmi ces approches, une solution prometteuse consiste à combiner la bioremédiation avec le processus de Fenton pour améliorer l'efficacité de la réhabilitation des sols contaminés par les hydrocarbures. Plusieurs combinaisons de traitements ont été explorées.

2.3.1 Traitement Fenton-like suivi d'un traitement biologique

Le prétraitement par oxydation chimique dans le traitement des sols contaminés par les hydrocarbures offre plusieurs avantages majeurs : Il réduit la concentration des polluants à des niveaux moins toxiques, améliore la biodisponibilité des hydrocarbures, prévient la minéralisation incomplète des hydrocarbures partiellement oxydés grâce à l'utilisation de micro-organismes dégradants naturels, et libère de l'oxygène pour favoriser la dégradation biologique aérobie dans le sol. Ce prétraitement contribue donc à une dégradation complète et sécurisée des contaminants, en favorisant l'efficacité globale du processus de réhabilitation des sols.

Selon **Niina et al. (2006)**, l'application de l'oxydation Fenton-Like en tant que prétraitement suivi de la biodégradation dans le cas de la remédiation d'un sol sableux a montré des résultats significatifs. L'introduction de peroxyde d'hydrogène, avec ou sans ions ferreux

supplémentaires, a conduit à une dégradation des hydrocarbures de 94% et 85,5% respectivement après une période d'incubation de 8 semaines. Cette observation suggère que la libération d'oxygène pendant la décomposition du peroxyde d'hydrogène dans le sol pourrait stimuler l'activité biologique aérobie. En d'autres termes, cette combinaison de traitement favorise une dégradation plus efficace des hydrocarbures en fournissant de l'oxygène supplémentaire nécessaire aux micro-organismes dégradateurs dans le sol.

Surabhi et al. (2013) ont montré que le traitement combiné chimique-biologique a atteint une dégradation globale de 75% tandis que le traitement biologique seul après un mois d'incubation a donné une dégradation de 61%. Le traitement de Fenton a donné seulement 34% et 57% de conversion après 5 et 10 jours respectivement.

Tentar (2020) a observé, dans le cas d'un sol pollué amendé en source d'azote et phosphore selon le rapport molaire C/N/P de 100/10/1, une dégradation importante des HPTs pendant les premières 72h du procédé Fenton pour atteindre un taux d'enlèvement de 66,7%. Il en déduit 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 pour atteindre un rendement de 93% après 15 semaines d'incubation.

2.3.2 Traitement simultané de traitement Fenton et biologique :

La combinaison de processus de traitement chimique et biologique a montré des avantages par rapport à l'un ou l'autre processus. **Nam et al. (2001)**, dans le cas d'un traitement combiné de réaction de Fenton modifiée et de biodégradation du sol d'une usine de gaz, ont observé que plus de 70% des HAPs ont été dégradés.

Gong et al. (2012) ont observé, dans le cas du couplage oxydation Fenton – biostimulation, 88,9 % d'élimination des HPTs d'un sol pollué artificiellement. Ils ont montré que l'oxydation Fenton n'a pas affecté l'activité microbienne et que le taux d'enlèvement des HPTs était supérieur que dans le cas de traitement par biostimulation seule ou oxydation Fenton seule.

Dans une recherche réalisée par **Gu et al. (2016)**, le traitement Fenton-biologique a été appliqué à des sols contaminés par des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs). Les résultats ont révélé une dégradation améliorée des HAP, avec des taux de réduction jusqu'à 90%, par rapport aux méthodes de traitement individuelles.

Ouriache (2020) a obtenu les meilleurs rendements d'élimination des HPTs du sol (83,3÷84,0%) pour des rapports molaires H₂O₂/Fe/EDTA (15/4/4 et 20/1/1). Pour des

considérations environnementales et de coût, c'est celui de 20/1/1 qui fait appel au fer endogène qui est préconisé. L'application des conditions optimales à l'échelle semi-pilote a montré une élimination de 93% après 15 semaines de traitement.

2.4 Traitement biologique suivie d'une oxydation Fenton-Like

Les résultats d'étude menée par **Smith et al. (2010)** ont montré une réduction significative des HAPs, avec des taux de dégradation allant jusqu'à 80% pour certains composés, grâce à l'action synergique des processus biologiques et chimiques. **Wang et al. (2014)** ont également montré une dégradation significative des HAPs, avec des taux de réduction allant jusqu'à 90% après une période d'incubation de 12 semaines.

Chen et al. (2015) à son tour a examiné l'efficacité du traitement combiné bioremédiation-Fenton pour la dégradation de pesticides organochlorés dans le sol. Les résultats ont révélé une dégradation accrue des pesticides, avec des taux de réduction allant jusqu'à 90 %, par rapport à l'utilisation de la bioremédiation seule.

Les résultats exposés par **Liu et al. (2018)**, ont montré une amélioration significative de la dégradation des hydrocarbures, avec des taux de réduction atteignant jusqu'à 95%, comparé aux méthodes de traitement individuelles pour des sols contaminés par des hydrocarbures qui ont été traités en combinant une bioremédiation suivie une oxydation Fenton assistée par ultrasons.

Partie 2 : Etude Expérimentale



Chapitre 3 : Matériel et Méthodes

La présente section vise à fournir une description détaillée du matériel et des méthodes utilisés pour la caractérisation physico-chimique et biologique du sol à traiter, ainsi que pour déterminer les paramètres de suivi de son traitement.

Etude de 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 utilisé 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 (**Voir annexe 1**)

Description du dispositif expérimental

2.1.2 A l'échelle de microcosmes

L'étude a porté sur le traitement simultané d'oxydation biologique et Fenton-like pour les rapports molaires H₂O₂/Fer/EDTA de 20/1/1 et Carbone/Azote/Phosphore(C/N/P) de 100/10/1. Ces rapports ont été déterminés suite à des travaux antérieurs visant à optimiser la réaction Fenton-like (**Ouriache et al., 2019**) et la biostimulation (**Ouriache, 2020**) respectivement.

Dans tous les essais, la température est maintenue constante et égale à la température ambiante (25-27°C) et l'humidité maintenue entre 25 et 30%, et à un pH neutre.

L'oxydation Fenton-like a été initiée après le mélange du sol avec les différents additifs, dès l'introduction de H₂O₂.

Trois combinaisons ont été réalisées (A, B et C) (**voir tableau 3**)

Des prélèvements ont été effectués toutes les 24 heures pour les combinaisons B et C pendant 72h puis chaque semaine pendant 4 semaines. Alors que pour la combinaison A des prélèvements de chaque semaine ont été effectués pendant 4 semaines puis après 72heures.

Le suivi des différents paramètres de pH, des HPTs, de biomasse, d'humidité ont été effectués pour le suivi de l'efficacité du traitement et l'évolution temporelle des paramètres précités.

Tableau 3: Conditions opératoires et paramètres de mesure pour les trois essais

Combinaison	Réaction	Conditions	Temps	Paramètres étudiés
A	Traitement biologique (biostimulation) suivi d'une oxydation Fenton-like.	<ul style="list-style-type: none"> - 600g de sol pollué -(C/N/P) molaire=100/10/1 -Humidité du sol= 30% -Ajout (H₂O₂/Fe/EDTA) molaire=20/1/1 à la 5ème semaine pendant 72h - T° ambiante 	4semaines	La Biomasse et Les HPTs
B	Traitement Chimique (Fenton-like) suivi d'une biostimulation.	<ul style="list-style-type: none"> - 600g de sol pollué -(C/N/P) molaire=100/10/1 -Humidité du sol= 30% -Ajout (H₂O₂/Fe/EDTA) molaire=20/1/1 les 3 premiers jours (72h) avant la biostimulation. - T ° ambiante. 		
C	Couplage des deux traitements biologique (biostimulation) et chimique (Fenton-like).	<ul style="list-style-type: none"> - 600g de sol pollué -(C/N/P) molaire=100/10/1 -Humidité du sol= 30% -Ajout (H₂O₂/Fe/EDTA) molaire=20/1/1 durant la biostimulation. - T° ambiante 		

2.1.3 A l'échelle semi-pilote

Dans le réacteur à jet en phase solide, une quantité de 9 kg de sol est introduite. Initialement, le sol est enrichi en azote et en phosphore selon un rapport molaire C/N/P égal à 100/10/1.

La température est maintenue constante, correspondant à la température ambiante. L'humidité est maintenue entre 25 et 30% sans altérer le pH. De plus, l'environnement est protégé de la lumière pour éviter les effets néfastes de la photo-oxydation. Une aération est réalisée chaque semaine afin d'homogénéiser le sol et de l'alimenter en oxygène.

Le traitement est appliqué pendant 6 semaines pour la biostimulation, suivi de 3 jours pour le traitement chimique de type Fenton-like. Des échantillons sont prélevés chaque semaine pour mesurer les hydrocarbures pétroliers totaux (HPTs) et la biomasse. Après les 6 semaines, les réactifs Fenton sont ajoutés au sol, en veillant à ce que la teneur en eau soit maintenue à 30% et que le rapport molaire H₂O₂/Fe/EDTA soit de 20/1/1. De plus, l'ajout de H₂O₂ est effectué de manière séquentielle, la réaction Fenton like est arrêtée après 72 h.

Des échantillons sont prélevés à la fin du traitement (6ème semaine) pour évaluer l'efficacité du traitement.

Le dispositif expérimental est un réacteur à un seul jet semi-pilote cylindrique d'un diamètre de 20 cm (Φ). Ce réacteur se compose de plusieurs éléments clés, chacun ayant une fonction spécifique pour assurer un environnement optimal pour l'expérience :

Le **bac d'alimentation en nutriments (1)** est utilisé pour fournir au sol une solution de NH₄Cl et KH₂PO₄, qui permet d'ajuster le **rapport molaire C/N/P à 100/10/1**. Ce qui garantit des conditions nutritives optimales pour le sol.

La **colonne contenant le sol pollué (2)** repose sur une **plaque support** en acier fine (3) recouverte d'une couche de granulat synthétique, qui assure l'homogénéisation de la dispersion de l'air. Cette configuration favorise une aération uniforme du sol et permet d'observer les processus et les réactions qui se produisent dans la colonne.

Une **zone de repos (4)** (remplie d'eau) est également prévue pour assurer l'humidification de l'air et réduire les pertes par volatilisation des hydrocarbures. Un **compresseur (5)** est utilisé pour injecter de l'air dans la colonne et assurer une bonne oxygénation du sol,

Tandis qu'un bac contenant une solution de NaOH (6) est relié au compresseur pour piéger le dioxyde de carbone produit lors des réactions dans le sol.

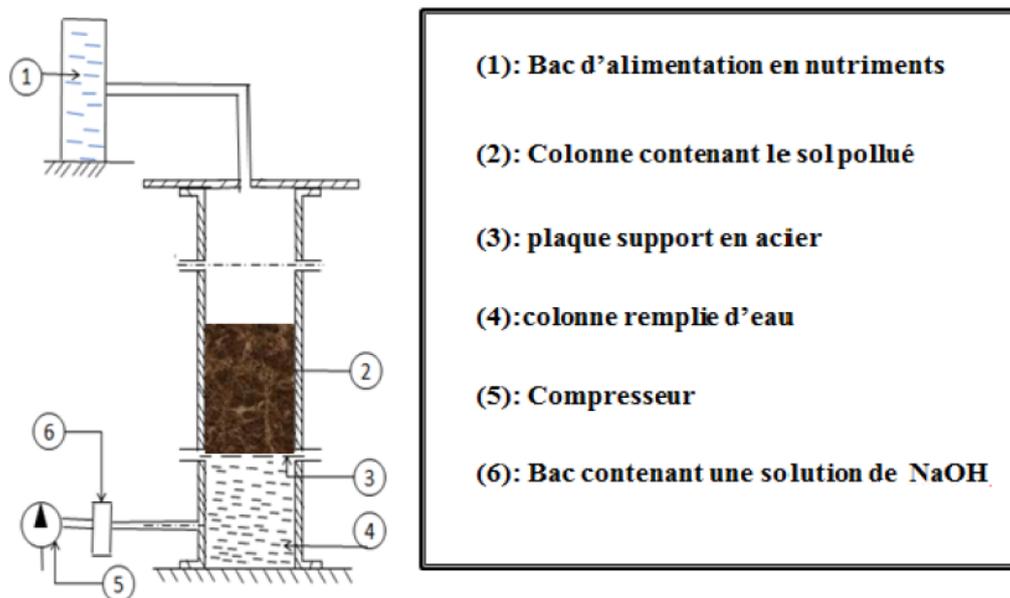


Figure 5: Dispositif expérimental

Caractérisation physico-chimique du sol :

2.1.4 Potentiel d'hydrogène (pH)

Le pH du sol est déterminé à partir de la suspension sol/eau distillée (1/10) selon la norme **NF-ISO 10 390**.

On mélange et agite pendant quelques minutes 5g de sol avec 50 ml d'eau distillée, puis on laisse le mélange reposer pendant 2 heures.

La lecture est ainsi effectuée à l'aide d'un pH-mètre.

2.1.5 Taux d'humidité

L'humidité du sol est déterminée selon la norme (**NF X 31-102**). La méthode consiste en 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 :

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

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 (%).

2.1.6 Dosage des nutriments :

Les méthodes de dosage des nutriments sont effectuées après leur extraction de la matrice du sol (Voir Annexe 2)

➤ Nitrites :

Selon la norme (ISO 677-NF EN 26777), les nitrites sont mesurés à l'aide de la méthode de réactif de diazotation. Cette méthode implique la diazotation de l'**amino-4-benzènesulfonamide** ($C_6H_8N_2O_2S$) par les nitrites en présence d'un milieu acide, suivie de sa copulation avec le **dichlorure de N-(naphtyl-1) diamino-1,2-éthane** (. Cette réaction forme un complexe coloré de couleur pourpre qui peut être mesuré par une méthode de dosage colorimétrique à une longueur d'onde spécifique, $\lambda = 537 \text{ nm}$.

➤ Nitrate :

Selon la norme NF T 90 102, les nitrates sont convertis en dérivés nitrophénol-sulfoniques colorés grâce à l'acide sulfophénique. Cette transformation est effectuée dans le cadre de la méthode de **réactif sulfophénique**.

➤ Azote ammoniacal :

La méthode de référence pour le dosage de l'azote ammoniacal, telle que décrite dans **la norme NF 90-015**, implique l'utilisation du **réactif de Nessler**.

Cette méthode repose sur une réaction entre les ions ammonium et le réactif de Nessler en présence d'hydroxyde de sodium ou de potassium, conduisant à la formation d'un composé coloré dont la teinte varie du rouge au brun.

➤ Phosphore :

La **norme NF EN 1189** prescrit une méthode basée sur la réaction en milieu acide entre les ions molybdate d'ammonium et le phosphore pour le dosage de ce dernier. Cette réaction est catalysée par l'ajout de tartrate double d'antimoine et de potassium.

Le dosage s'effectue par mesure de l'absorbance de la solution à une longueur d'onde spécifique, généralement autour de **700 nm**, et est proportionnel à la concentration en phosphore dans l'échantillon.

Caractérisation biologique du sol

Cette analyse repose principalement sur le dénombrement de la population microbienne autochtone présente dans l'échantillon de sol en utilisant la méthode de dilution et d'ensemencement sur boîte de Pétri.

Cette méthode implique la dilution de l'échantillon, suivi de son ensemencement sur des boîtes de culture contenant un milieu spécifique. En comptant le nombre de colonies formées après incubation, on peut estimer la population de chaque type de microorganisme dans l'échantillon de sol.

Avant de commencer le traitement, nous avons procédé à une vérification des caractéristiques du sol qui avait été conservé à une température de 4°C jusqu'à présent. Nous avons notamment examiné les teneurs en HPTs, les nutriments, le pH, la biomasse et le taux d'humidité. Cette étape est essentielle car elle nous permet d'évaluer l'état de conservation du sol par rapport à l'eau et au polluant, et nous permet d'ajuster et de contrôler les paramètres qui influencent la biodégradation, tels que les nutriments, le pH et l'humidité.

2.1.7 Dénombrement des microorganismes totaux

L'analyse réalisée repose principalement sur le comptage des microorganismes présents dans un échantillon de sol, en utilisant la méthode de dilution et d'ensemencement sur boîte de Pétri. Cette méthode permet de quantifier la population microbienne présente dans l'échantillon de manière précise et fiable.

2.1.8 Préparation des échantillons :

Un échantillon de sol pesant **1g** est placé dans un tube contenant **10 ml d'eau physiologique stérile**. La suspension est soigneusement agitée pendant une minute pour obtenir une distribution homogène. À partir de cette suspension, la solution mère est préparée.

Ensuite, une série de dilutions est réalisée en transférant 1mL de la solution mère dans des tubes à essai stériles contenant 9mL d'eau physiologique. Ainsi, le premier tube contient une dilution de **10⁻¹**. À partir de ce premier tube, 1mL est prélevé et transféré dans un deuxième tube, ce qui donne une dilution de **10⁻²**. Ce processus est répété pour chaque dilution successive jusqu'à en avoir une dilution de **10⁻⁶**.

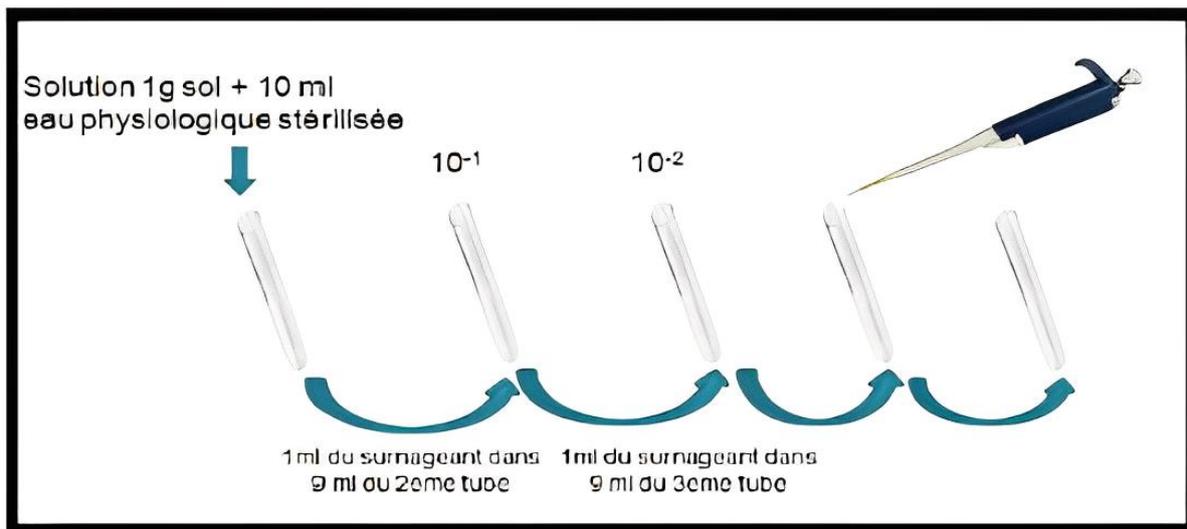


Figure 6: Préparation des échantillons

2.1.9 Ensemencement sur boîtes de Pétri

Un millilitre (1 mL) de chaque dilution est prélevé à l'aide d'une micropipette stérile et inoculé dans des boîtes de Pétri stériles. Ensuite, environ 10 à 15 mL de gélose nutritive liquéfiée à une température de 45°C sont versés dans chaque boîte de Pétri, et le milieu est soigneusement étalé en effectuant des mouvements de rotation et en dessinant des huit pour assurer une répartition homogène entre la gélose et l'inoculum. Les boîtes de Pétri sont ensuite laissées à solidifier sur une surface plane et horizontale et après une période d'incubation de 24 à 48 heures à une température de 37 à 40°C, les colonies microbiennes qui se sont développées sont comptées.

On réalise le dénombrement en prenant en compte les colonies distinctes et bien formées. Pour chaque dilution, on calcule la moyenne du nombre de colonies obtenues. Ces valeurs représentent les unités formant les colonies (UFC) par gramme de l'échantillon initial, permettant ainsi d'estimer la concentration des microorganismes présents dans le sol.

Les hydrocarbures pétroliers totaux

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 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).

La littérature de **B. Chaplin, G. Delin, R. Baker, M. Lahvis 2002** mentionne différents taux d'élimination des hydrocarbures du gazole. Par conséquent, il est nécessaire d'estimer le taux d'élimination spécifique du gazole pour chaque système. Ce taux est déterminé à partir de l'équation indiquée ci-dessous

Après la pesée de l'extrait et la détermination du HPTs, le taux d'élimination et de biodégradation des HPTs sont calculés :

$$\text{Taux d'élimination} = \frac{[\text{TPH}]_0 - [\text{TPH}]_t}{[\text{TPH}]_0} \times 100$$

Avec :

[TPH]₀ : la concentration initiale des HPTs ;

[TPH]_t : la concentration des HPTs à l'instant 't'.

Chapitre 04 : Résultats et discussion



Caractérisation physico-chimique et biologique du sol étudié

Le tableau présenté ci-dessous offre une synthèse des caractérisations physico-chimiques et biologiques du sol étudié. Ces analyses fournissent des informations essentielles sur les propriétés et la qualité du sol, en examinant divers aspects tels que la composition chimique, la texture, la structure, la capacité de rétention d'eau, le pH, ainsi que l'activité biologique.

Tableau 4 : Caractéristiques physico-chimiques et biologique du sol

PH	7,83	Texture du sol	Limoneuse
Humidité (%)	2,46±0,06	Argile (%)	15,00±0,11
Matière organique (%)	5,97±0,16	Limon (%)	35,75±0,25
Carbone organique (%)	2,08±0,01	Sable (%)	49,25±0,50
BET (m ² .g ⁻¹)	24,42±0,12	d ₆₀ (µm)	160
HPTs (g.kg ⁻¹)	30,51±0,46	Cu (D ₆₀ /D ₁₀)	10,66
Fer total (Fe) (%)	1,68±0,10	Perméabilité (m.s ⁻¹)	5,56.10 ⁻⁵
Biomasse (UFC/g sol sec)	98,4.10 ³	C/N.10 ² /P.10 ³ (molaire)	100/7/2

Les résultats de la caractérisation physico-chimiques et biologique du sol révèlent que le sol a une texture limoneuse

Le pH du sol se situe dans la plage optimale de biodégradation ($5 < \text{pH} < 9$), ce qui favorise le développement et la croissance des microorganismes autochtones dégradeurs d'hydrocarbures. **Gray (2000).**

Pour garantir une activité microbienne suffisante, il a été constaté, que les nutriments (N, P) étaient présents en quantités insuffisantes. Par conséquent, l'ajout des sources d'azote sous forme de NH₄Cl et de phosphore sous forme de KH₂PO₄ a été nécessaire.

Les quantités de ces éléments ajoutés ont été évaluées afin de rétablir le rapport molaire C/N/P à 100/10/1, comme recommandé dans la littérature (**Ballerini, 2009 ; Sabate et al, 2004**). **ADDIN (Greer et al., 1998)**.

Le taux d'humidité, étant supérieur à 2% en dessous duquel aucune activité bactérienne n'est possible selon **Ballerini (2009) et Nano et al. (2003)**. Cependant, un taux d'humidité de 30% sera adopté dans toutes les expériences afin de favoriser les échanges entre les différentes phases.

Combinaisons à l'échelle de microcosme :

3.1.2 Combinaison A : Réaction biologique (biostimulation) suivi d'oxydation Fenton-like.

a. La Biomasse

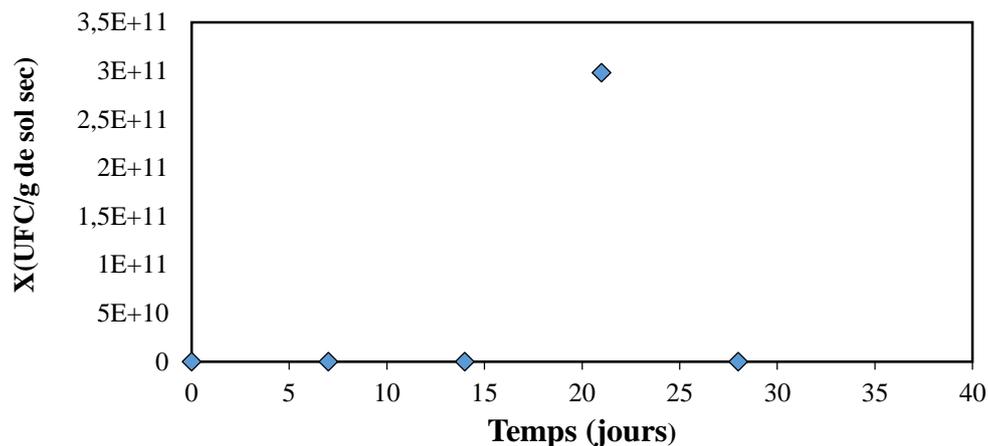


Figure 7: Evolution temporelle des microorganismes totaux (A)

La figure 7 représente le suivi de la croissance bactérienne à partir échantillons prélevés périodiquement met en évidence une faible augmentation au début du traitement, puis elle se prononce au-delà de la 3^{ème} semaine pour atteindre un maximum de **2,98 × 10¹¹ UFC/g sol sec** au bout de trois semaines.

Généralement, les courbes de croissance microbienne présentent en général six différentes phases : latence, accélération, croissance exponentielle, ralentissement, stationnaire et de déclin **Scriban (1999)**.

Dans ce premier cas, on observe une phase de latence, suivie d'une phase de croissance exponentielle et d'une phase de déclin.

La phase de latence est observée au début du traitement ($t=0$ à $t=14$ jours), où la biomasse augmente légèrement et passe de $4,32 \times 10^4$ à $3,98 \times 10^5$ UFC/ g de sol sec. Cette phase est relativement lente et elle est due à l'adaptation des microorganismes avec les nouvelles conditions du milieu, ceci peut être expliqué par l'âge de la pollution.

La phase exponentielle où la croissance bactérienne est relativement prononcée, elle correspond à l'étape où la dégradation des hydrocarbures pétroliers est la plus active et est accélérée et la biomasse atteint son maximum de $2,98 \times 10^{11}$ UFC/g de sol sec. Cette augmentation est due à la consommation des microorganismes des sources de carbone, azote et phosphore dans le milieu (C/N/P).

Et enfin une phase de déclin qui se caractérise par un taux de croissance négatif, elle est observée au-delà de la 3^{ème} semaine, où les microorganismes totaux ne se reproduisent pas et ils passent de $2,98 \times 10^{11}$ à $4,21 \times 10^6$ g de sol sec. Ceci pourrait être expliqué par le déficit des nutriments et l'épuisement de la fraction de substrat biodégradables.

Greer et al., (2003) mettent en évidence que la stimulation du sol par ajout des nutriments génère un accroissement des microorganismes qui passent de $3 \cdot 10^7$ à 10^8 UFC /g de sol sec après 4 semaines de traitement.

Arrar et al., (2007) et **Ouriache et al., (2020)** n'observent pas de phase de latence dans le cas d'une bioremédiation d'un sol pollué par les hydrocarbures.

b. Les hydrocarbures pétroliers totaux (HPTs) :

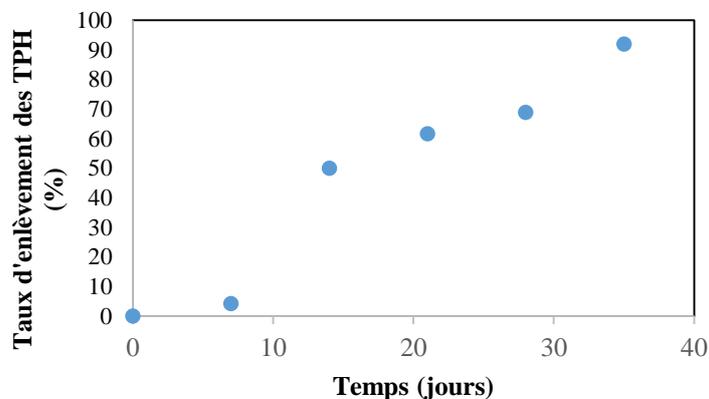


Figure 8: Evolution temporelle des taux d'élimination des hydrocarbures pétroliers (A)

L'analyse des hydrocarbures pétroliers dans le sol est déterminée pour le suivi de l'efficacité de ce traitement et les prises de décision quant à la faisabilité de ce dernier. Le suivi de la teneur des hydrocarbures pétroliers met en évidence une bonne corrélation avec celui de la biomasse. Au début du traitement, le rendement d'élimination des HPTs du sol augmente lentement jusqu'à la deuxième semaine. Cette faible dégradation des hydrocarbures est due à l'adaptation des microorganismes aux nouvelles conditions du sol. L'élimination des HPTs se poursuit graduellement pour atteindre les 68.87% à la quatrième semaine ceci correspond à une croissance microbienne maximale, cette amélioration du rendement est due à l'utilisation des microorganismes, les hydrocarbures comme source de carbone. Au-delà de la 4^{ème} semaine, et en ajoutant les réactifs Fenton, on observe que la dégradation des hydrocarbures se poursuit pour atteindre les 92% au bout des 3 jours, cette période correspond à la phase de déclin où les microorganismes ne se multiplient plus, ceci explique que la dégradation est due essentiellement à l'oxydation Fenton-like.

Il ressort aussi de ces résultats que l'activité microbienne a participé majoritairement à la dégradation des hydrocarbures pétroliers. Et l'oxydation Fenton-like a participé de 23%, ce qui probablement correspond à la fraction des hydrocarbures pétroliers non biodégradable.

Dans une étude, de traitement des sols pollués par les hydrocarbures par Fenton modifié ont montré que la biostimulation en tant qu'étape post-traitement était une solution plus efficace pour l'élimination des hydrocarbures après 8 semaines (Venny et al., 2012).

(Das & Mukherjee, 2007) ont indiqué que le traitement biologique – Fenton-biologique effectué à l'échelle pilote était de 70% plus efficace que la biorestauration conventionnelle (Mang et al. 2010). D'autre part, Brown. (1997) a indiqué que 84% de la destruction des hydrocarbures cancérigènes dans une échelle pilote de traitement biologique – chimique pourrait être atteinte (Mang et al. 2010). L'augmentation du temps de contact ou du temps de résidence hydraulique a amélioré la transformation des Hydrocarbures dans la première étape biologique et la deuxième étape d'oxydation de Fenton, qui a suggéré que le troisième traitement biologique n'était pas nécessaire (Mang et al., 2010). Cité par (Ouriache et al., 2019).

3.1.3 Combinaison B : Réaction Chimique Fenton-like suivi d'une biostimulation.

a. La Biomasse :

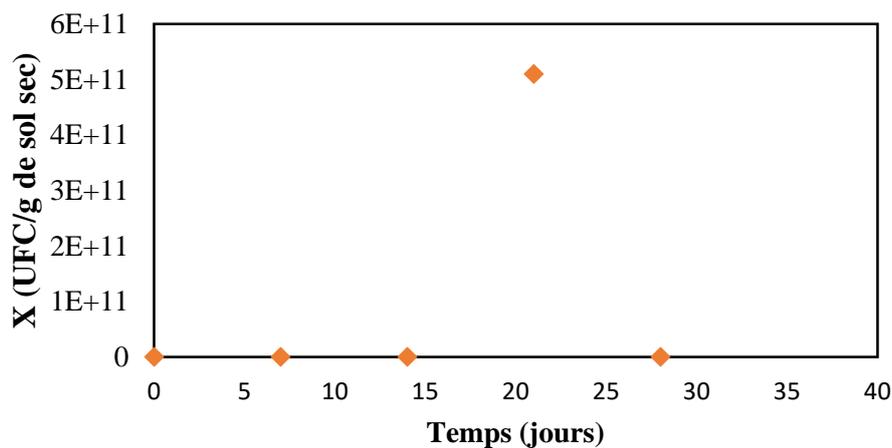


Figure 9: Évolution temporelle des micro-organismes totaux (B)

On observe que la **figure 9**, a un profil similaire que celle dans le cas de la combinaison A (**Fig.7**), l'évolution temporelle de la biomasse présente seulement trois phases : phase de latence, exponentielle et de déclin.

La phase d'accélération est relativement courte, elle est observée au début du traitement après 72h du traitement Fenton-like et après introductions des nutriments (N, P), elle a duré une semaine (t=7 à t=14jours), où la biomasse passe de $3,98 \times 10^3$ à $4,2 \times 10^6$ UFC/ g de sol sec.

Ceci pourrait être expliqué par l'adaptation des microorganismes aux conditions du milieu, et à l'âge de la pollution.

A partir de la deuxième jusqu'à la troisième semaine, une augmentation rapide et accélérée de la biomasse est observée et atteint son maximum à une valeur de $5,1 \times 10^{11}$ UFC/g de sol sec après 3 semaines de traitement, pour ensuite diminuer. Cette phase était courte et elle n'a pas dépassée une semaine. 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 la biodégradation des hydrocarbures. Et probablement aussi à la consommation des microorganismes de la matière organique du sol. Cette phase correspond à la phase exponentielle.

La phase de déclin se caractérise par un taux de croissance négatif, les microorganismes et passent de $5,1 \times 10^{11}$ à $3,1 \times 10^8$ UFC/g de sol sec à la fin du traitement (après 4 semaines de traitement). Ceci pourrait être expliqué par le déficit des nutriments et l'épuisement de la partie du substrat biodégradable.

Selon (Das & Mukherjee, 2007), la phase de croissance exponentielle arrive à terme au bout du 8^{ème} jour. Les travaux de Ghazali et al. (2004), dans le cas de la bioremédiation d'un sol contaminé par du gasoil (1,4%), mettent en évidence une augmentation du nombre des microorganismes indigènes de 99,5% après 60 jours d'inoculation.

b. Les hydrocarbures pétroliers totaux

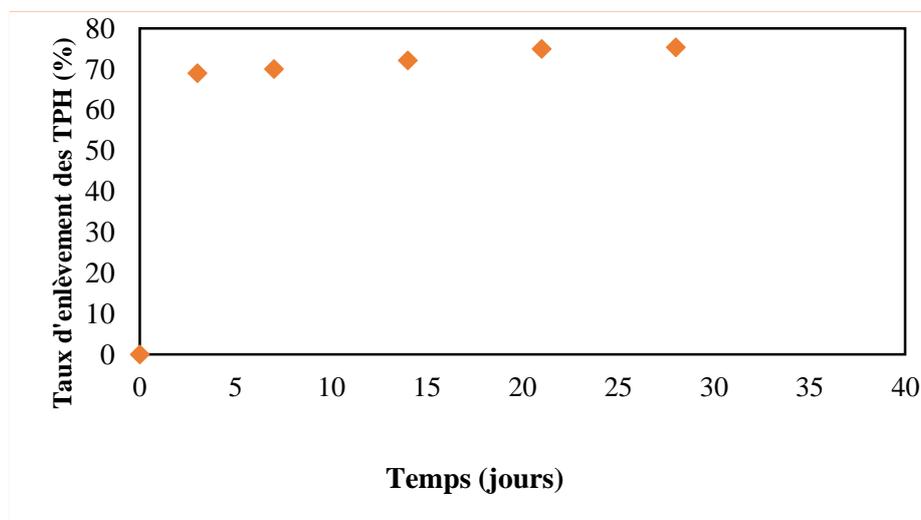


Figure 10: Evolution temporelle des taux d'élimination des hydrocarbures pétroliers (B)

Le suivi temporel des taux d'enlèvement des hydrocarbures pétroliers totaux (HPTs) met en évidence une importante diminution de la teneur en HPTs les 3 premiers jours pour atteindre un taux d'enlèvement de 69%.

Donc il est clair que le procédé d'oxydation Fenton-like accélère le processus d'enlèvement des hydrocarbures, puisque durant cette période la biomasse ne dépasse pas les 10^4 UFC/g de sol sec.

Au-delà du troisième jour, le rendement d'élimination des HPTs du sol augmente graduellement pour atteindre 75% à la troisième semaine correspondant à une croissance microbienne maximale, pour se stabiliser par la suite jusqu'à la fin du traitement (quatrième semaine).

Ces résultats montrent que, l'enlèvement des HPTs résiduels est dû essentiellement à l'oxydation par Fenton-like en comparant leurs taux de dégradation avec ceux de biodégradation, alors qu'on a observé une augmentation importante du nombre de microorganismes de l'ordre de 10^{13} (**Fig.3**), ceci pourrait être expliqué par la biodisponibilité de polluant aux microorganismes qui peut être affecté par la matière organique, et/ou l'épuisement de la partie facilement biodégradable, ce qui a mené les microorganismes vers l'utilisation d'une autre source de carbone.

(**Niina et al., 2006**), qui a utilisé l'oxydation Fenton-like comme prétraitement, cité par (**Ouriache, 2020**) et a obtenu une dégradation des hydrocarbures de 94 % et 85,5% respectivement après 8 semaines d'incubation après introduction de peroxyde d'hydrogène avec et sans ions ferreux supplémentaires. Ainsi, la libération d'oxygène pendant la décomposition du peroxyde d'hydrogène dans le sol pourrait stimuler l'activité biologique aérobie. De même pour **Kulik et al. (2006)** qui ont effectué des réactions de genre Fenton avec et sans addition de Fe^{2+} comme étape de pré-traitement pour la biodégradation à l'aide de micro-organismes indigènes.

Palmroth et al. (2006) ont aussi utilisé l'oxydation Fenton-like comme pré-traitement et sans addition de fer, et ils ont trouvé que la concentration de fer était suffisamment élevée pour soutenir le traitement de Fenton, et l'enlèvement accru des Hydrocarbures a été observé dans le traitement intégré de Fenton-biologique. **Cité par (Ouriache, 2020)**

Valderrama et al. (2009) ont indiqué que l'efficacité du traitement Fenton-biologique dépendait de l'étape de pré-oxxydation. Le rapport optimal de H_2O_2 /Fe pour le processus combiné était de 20/1 avec un excès de H_2O_2 entraînant une mauvaise élimination biologique.

Cela suggère que la pré-oxydation chimique plus agressive ne favorise pas le traitement biologique subséquent (Mang et al. 2010).

(Buragohain et al., 2013) ont montré que le traitement combiné chimique-biologique a montré une dégradation globale de 75% tandis que le traitement biologique seul après un mois d'incubation a donné une dégradation de 61%. Le traitement de Fenton a donné seulement 34% et 57% de conversion après 5 et 10 jours respectivement.

3.1.4 Combinaison C : Couplage de la biostimulation et de la Fenton-like.

a. La Biomasse :

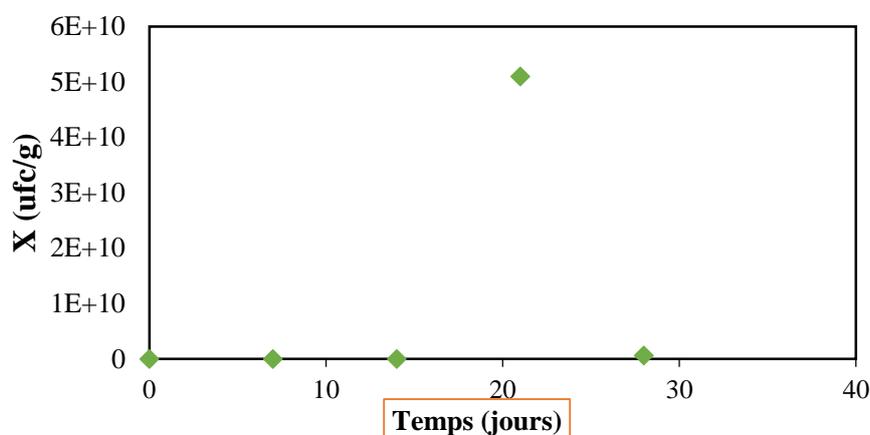


Figure 11: Évolution temporelle des micro-organismes totaux (C)

Le suivi de l'évolution temporelle des microorganismes totaux (Fig.11) met en évidence, trois phases : de latence, exponentielle et de déclin.

La phase d'adaptation, est observée au début du traitement, et est relativement longue (2 semaines), ceci correspond au temps que les microorganismes prennent pour s'adapter aux nouvelles conditions du milieu. Le nombre des microorganismes est passé de $2,3 \times 10^3$ à $4,8 \times 10^5$ UFC/ g de sol sec.

La phase exponentielle est observée à partir de la deuxième jusqu'à la troisième semaine, la croissance bactérienne est relativement prononcée, ceci correspond à l'étape où la dégradation des hydrocarbures pétroliers est la plus active et est accélérée et la biomasse atteint son maximum de $5,1 \times 10^{10}$ UFC/g de sol sec. Cette courte durée est due probablement à la période de disponibilité de la fraction des hydrocarbures biodégradables générés par le procédé Fenton-like. Et enfin, la phase de déclin qui est caractérisée par un taux de croissance négatif, le nombre

des microorganismes passent de $5,1 \times 10^{10}$ à $6,2 \times 10^8$ UFC/g de sol sec à la fin du traitement (après 4 semaines de traitement).

b. Les Hydrocarbures pétroliers totaux

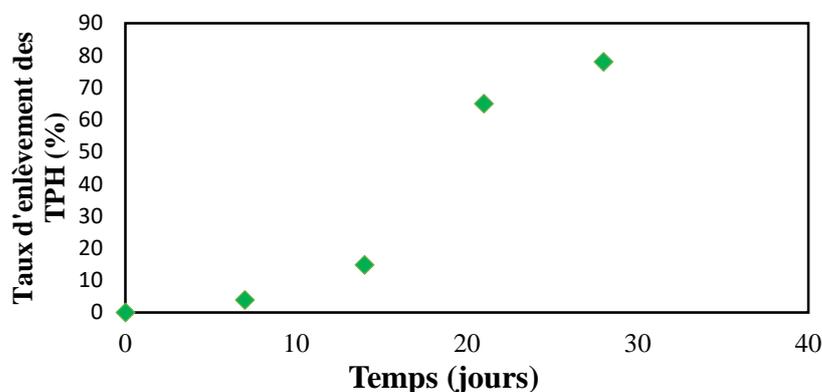


Figure 12: Evolution temporelle des taux d'élimination des hydrocarbures pétroliers (C)

La figure 12 montre qu'au début du traitement, le rendement d'élimination des HPTs du sol augmente lentement et atteint 65% au bout de trois semaines. Cette dégradation est due essentiellement au procédé Fenton-like, puisque cette période correspond à la phase d'adaptation des microorganismes totaux où la biomasse étant relativement faible.

La dégradation des HPTs se poursuit graduellement pour atteindre les 78% à la quatrième semaine. Tandis que cette période correspond à la phase où la biomasse atteint son maximum, ceci pourrait être expliqué par l'utilisation des microorganismes une autre source de carbone hors les hydrocarbures, probablement la matière organique.

Ces résultats montrent que cette diminution relativement faible de la quantité des hydrocarbures est due, soit aux procédés abiotiques (volatilisation par exemple), soit aux radicaux hydroxyles générés par la décomposition du peroxyde d'hydrogène lors de l'oxydation Fenton-like.

Comparaison des résultats des trois combinaisons

La figure 13, montre que l'évolution temporelle de la biomasse dans le cas des trois combinaisons présente des profils similaires, et se caractérise par trois phases ; phase d'adaptation, exponentielle et de déclin.

Dans le cas de la combinaison A, on a observé que l'accroissement de nombre des microorganismes totaux coïncident avec la dégradation des hydrocarbures pétroliers,

contrairement dans le cas des combinaisons B et C, nous avons remarqué que dans la même période où la biomasse atteint son maximum, la dégradation des hydrocarbures étant très faible, ceci pourrait être expliqué par l'utilisation des microorganismes à une source de carbone hors les hydrocarbures, soit la matière organique.

Il ressort des résultats, que le rendement de dégradation des hydrocarbures pétroliers optimal après 4 semaines étant de 92%, et il correspond à la combinaison A, où on a appliqué un traitement biologique pendant 4 semaines par ajout des nutriments appropriés selon un rapport molaire 100/10/1, suivi d'un traitement par oxydation Fenton-like. (**Ouriache, 2020**)

Dans une étude de (**Huang et al., 2017**), l'élimination des hydrocarbures totaux du sol pollué artificiellement était de 88,9 % par couplage de traitements oxydation Fenton et biostimulation et ont montré que l'oxydation Fenton n'a pas affecté l'activité microbienne et le taux d'enlèvement des hydrocarbures totaux était supérieur que dans le cas de traitement par biostimulation seule ou oxydation Fenton seule.

Palmroth et al. (2006) ont également utilisé la combinaison des traitements biologique et oxydation Fenton pour la réhabilitation des sols pollués par l'huile de créosote et ils ont atteint un rendement d'élimination de 43 – 59% alors que **Surabhi et al., (2013)** ont trouvé un taux d'élimination de 22-30% dans le cas de traitement biologique seule

Dans une étude de **Mang et al. (2010)**, la combinaison de l'oxydation Fenton-like avec le compostage comme procédé biologique sous des conditions aérobies a donné un résultat satisfaisant. Toutefois, la remédiation des sols hautement contaminés, il serait coûteux de réduire la contamination des sols à un faible niveau à l'aide d'une méthode physique ou chimique seule. La biorestauration est actuellement largement utilisée. De plus, l'activité de dégradation microbienne peut être éliminée et le processus de biorestauration sera stoppé si les métabolites inhibiteurs s'accumulent dans une certaine mesure. Dans ce cas, un système de traitement combiné peut être nécessaire.

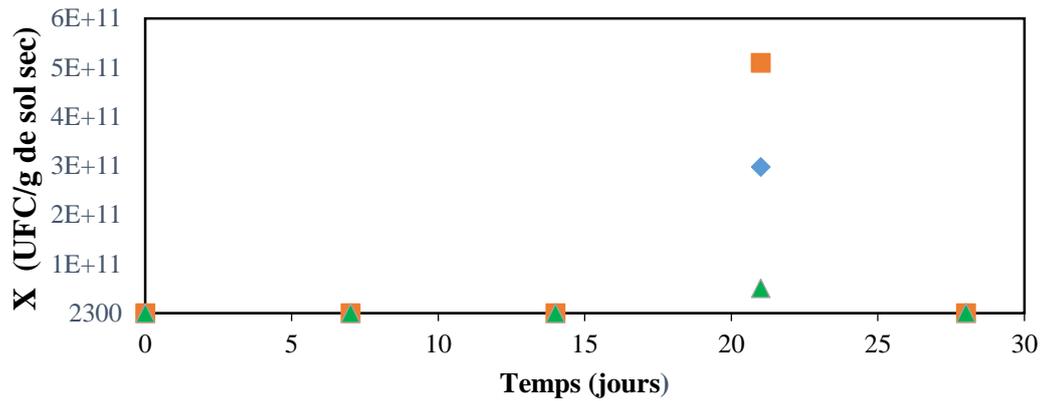


Figure 13: Comparaison de l'Évolution temporelle des micro-organismes totaux

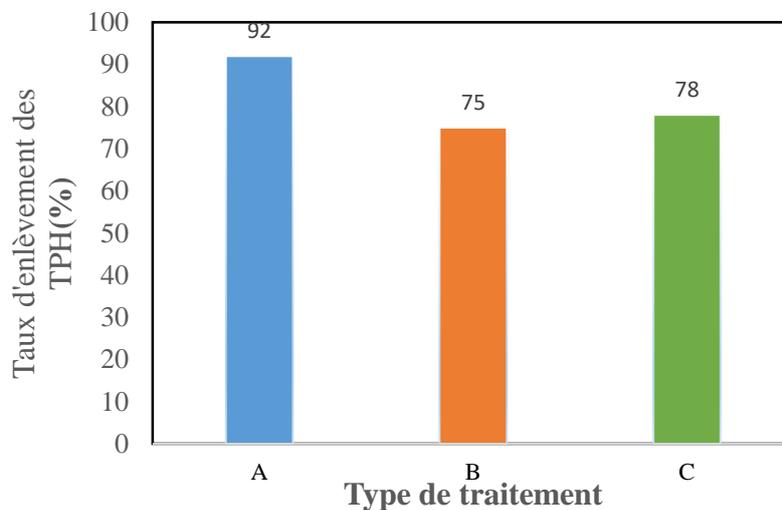


Figure 14: Comparaison de l'Evolution temporelle des taux d'élimination des hydrocarbures pétroliers.

La combinaison de processus de traitement chimique et biologique a montré des avantages par rapport à l'un ou l'autre processus, Seul **Nam et al. (2001)** ont utilisé le traitement combiné de la réaction de Fenton modifiée et de la biodégradation pour dégrader les hydrocarbures du sol d'une usine de gaz, et plus de 70% des HAP ont été dégradés.

À l'échelle semi-pilote

Pour l'application d'un traitement combinée à l'échelle semi-pilote nous avons opté pour la première combinaison, d'une part par rapport au rendement d'élimination de 92% par rapport aux autres combinaisons, et d'autre part, afin de diminuer la charge organique et éviter les réactions dites parasites par oxydation biologique, puis on entame une oxydation FL au moment d'épuisement des nutriments et la diminution de la croissance microbienne.

a. La Biomasse :

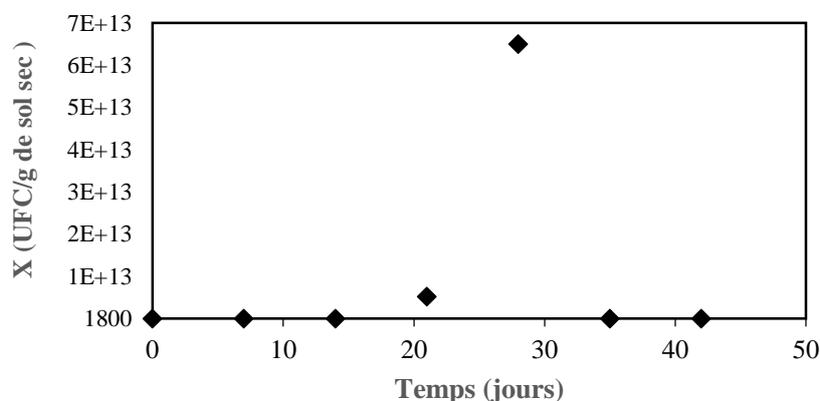


Figure 15: Évolution temporelle des micro-organismes

L'évolution de nombre des microorganismes totaux au cours du traitement (**Fig.15**) met en évidence 4 phases : de latence, accélération, exponentielle et de déclin.

La phase de latence est observée au début de traitement, la biomasse étant relativement faible et elle a duré 14 jours, elle passe de 1.8×10^3 à 8.7×10^6 UFC/g de sol sec, ceci est due à l'adaptation des microorganismes aux nouvelles conditions du milieu et probablement à l'âge de la pollution. Pour s'accélérer par la suite et passe de 8.7×10^6 à 5.2×10^{12} , pour atteindre son maximum après 4 semaines de traitement avec 65×10^{12} UFC/g de sol sec.

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

Au-delà de la quatrième semaine de traitement, la biomasse subit une diminution notable, correspondant à la phase de déclin. Ceci est dû à l'épuisement des nutriments et l'épuisement de la fraction de substrat facilement biodégradable qui pourraient être responsable.

Beaucoup de chercheurs **King, 1996, Battelle, 1996** considèrent que l'activité bactérienne ne peut se développer qu'avec un minimum de 10^6 UFC/g de sol dans le cas d'un traitement biologique.

Selon les études menées par **Kulik en 2006** et **Jonsson en 2007**, il a été démontré que la combinaison de l'oxydation biologique et chimique est plus efficace que l'utilisation de chacun de ces traitements individuellement. En outre, **Nam2 001**, **Lee 2004** et **Kulik 2006** ont conclu que l'oxydation de Fenton utilisée comme pré-oxydation des hydrocarbures dans le sol produit des produits d'oxydation plus solubles dans la solution du sol, ce qui les rend plus accessibles aux microorganismes.

L'oxydation Fenton a pour effet de décomposer les hydrocarbures lourds et toxiques pour les microorganismes en molécules à chaînes carbonées plus courtes, présentant un niveau de toxicité réduit. **Lu et al. (2010)** ont observé que ces produits dérivés de l'oxydation sont mieux assimilés par les microorganismes. Après 10 semaines de traitement, ils ont constaté une diminution du taux de toxicité et une augmentation du taux d'élimination des hydrocarbures totaux (TPH).

b. Les hydrocarbures pétroliers totaux

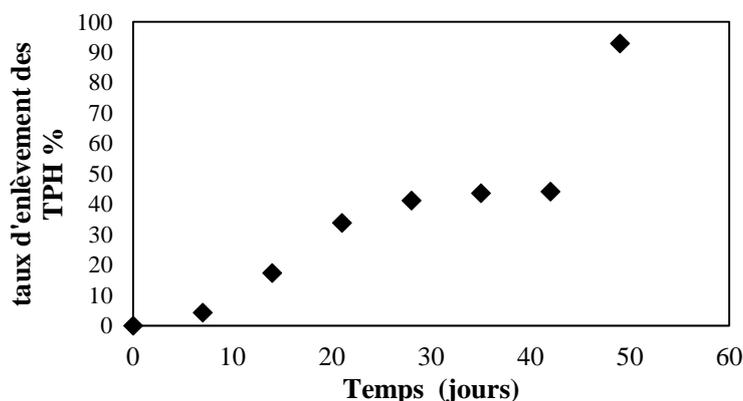


Figure 16: Rendement d'élimination de TPH en fonction du temps

Le suivi temporel des taux d'enlèvement des hydrocarbures pétroliers totaux (HPTs) met en évidence que l'élimination des HPTs du sol se déroule lentement au cours des premières semaines.

Pendant la troisième jusqu'à la sixième semaine, de très faibles variations sont enregistrées quant aux teneurs résiduelles en HPTs 33% à 44%.

La stabilisation observée et les faibles fluctuations des teneurs résiduelles en HPTs ne sont pas attribuables à l'épuisement des nutriments. Elles peuvent plutôt être expliquées par la nature des

hydrocarbures présents, ainsi que par la présence de métabolites plus récalcitrants. De plus, la disponibilité des polluants aux micro-organismes peut également jouer un rôle crucial.

L'utilisation de la méthode Fenton-like au cours de la sixième semaine a eu un impact significatif sur la dégradation des hydrocarbures pétroliers totaux présents dans le sol, comme le montrent les résultats obtenus avec un taux d'enlèvement de 92.85% après 72 heures. Il est donc évident que le processus d'oxydation avancée accélère considérablement l'élimination des hydrocarbures, en particulier pour un rapport molaire H₂O₂/Fe/EDTA de 20/1/1.

Dans leur étude axée sur la remédiation des sols contaminés par des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs), **Venny et Suyin et al. (2012)** ont mis en évidence l'efficacité du Fenton modifié (MF) couplé à des traitements biologiques tels que l'atténuation naturelle et la biostimulation. En seulement 3 heures de réaction, l'application de l'oxydation Fenton a conduit à des taux de décontamination de 79,42% et 68,08% pour les HAP.

Dans leur étude sur le traitement des sols contaminés par des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs), **Valderrama et al.** ont mis en œuvre une approche combinée comprenant une étape de traitement Fenton-like suivie d'une biostimulation. Ils ont découvert que le rapport optimal entre le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) et le fer (Fe) pour l'élimination des HAP était de 20 :1, avec un rendement d'élimination de 75%.

Dans l'étude menée par **Guitoun**, il a été démontré que l'ajout de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) permet d'atteindre un rendement d'élimination des hydrocarbures pétroliers totaux (TPH) de 80,5% après 72 heures de traitement.

Dans leur étude, **Mohn et al.** ont examiné un sol limoneux-sableux artificiellement contaminé par du gasoil à une concentration de 2109 mg/kg.

Ils ont apporté des amendements en azote (NH₄Cl) et en phosphore (Na₂HPO₄) à un taux d'humidité de 43%. Les résultats ont montré que le taux d'enlèvement du gasoil atteignait jusqu'à 90% après une période de traitement de trois cent soixante-cinq (365) jours.

Dans leur étude, **Molina et al.** ont observé un rendement d'enlèvement de 67% du gasoil dans des systèmes biotiques appliqués à un sol argilo-limoneux-sableux avec une humidité de 20 à 30%. Le sol était contaminé par du gasoil à une concentration de 40 g/kg. Les chercheurs ont

utilisé des bactéries autochtones et ont effectué un traitement pendant cent-neuf (109) jours, avec un rapport carbone/azote (C/N) de 100/10.

Conclusion générale



Conclusion générale

Le principal objectif de cette étude est d'évaluer la faisabilité et l'impact des différentes combinaisons de l'oxydation avancée Fenton-like et de la biostimulation sur l'efficacité du traitement d'un sol contaminé par des hydrocarbures pétroliers (HPTs).

Après avoir testé les trois combinaisons d'oxydation avancée Fenton-like et de biostimulation, il a été observé que la première combinaison, qui consiste en la biostimulation suivie de l'oxydation Fenton, s'est avérée être la plus efficace. En conséquence, il a été décidé d'adopter cette combinaison à une échelle semi-pilote.

L'introduction de la méthode Fenton-like lors de la sixième semaine s'est révélée très efficace pour dégrader les hydrocarbures pétroliers (TPH) présents dans le sol, confirmant ainsi son impact positif dans le processus de dégradation.

Au terme de la sixième semaine, le taux d'enlèvement des hydrocarbures pétroliers totaux (TPH) a atteint 93%. Ce résultat remarquable est attribuable à l'application de conditions optimales, notamment un rapport molaire $H_2O_2/Fe/EDTA$ de 20/1/1, ainsi qu'un rapport molaire C/N/P de 100/10/1. Ces rapports sont préférés non seulement pour des raisons environnementales, mais aussi pour des considérations économiques, car ils utilisent le fer endogène.

Il est important de noter que les impacts spécifiques du traitement d'oxydation de type Fenton-like sur les microorganismes totaux peuvent varier en fonction des conditions du sol, de la nature de la pollution par les hydrocarbures et des paramètres du traitement utilisés.

La biodisponibilité des polluants pour les micro-organismes est affectée par deux facteurs principaux. Tout d'abord, l'âge de la pollution a un impact, car les hydrocarbures peuvent subir des transformations chimiques au fil du temps, devenant ainsi moins accessibles pour les micro-organismes dégradateurs. Deuxièmement, la présence de matière organique dans le sol peut influencer la biodisponibilité des polluants. La matière organique peut lier les hydrocarbures, limitant ainsi leur accessibilité aux micro-organismes.

Après avoir mené notre propre expérience ainsi que pris en compte les résultats des études précédentes et des recherches antérieures, il est possible de conclure que la méthode la plus efficace pour la bioremédiation d'un sol pollué est la combinaison de la biostimulation suivie d'une Fenton-like. Ces résultats suggèrent que l'activation des microorganismes par la biostimulation, combinée à l'application d'une oxydation Fenton-like permet d'obtenir des taux de décontamination significativement élevés.

Références
Bibliographiques

Références Bibliographiques

A

- Adams, G. O., Fufeyin, P. T., Okoro, S. E., & Ehinomen, I. (2015). Bioremediation, biostimulation and bioaugmentation : A review. *International Journal of Environmental Bioremediation & Biodegradation*, 3(1), 28-39.
- Agouillal, F. (2011). *Traitement du sol pollué par des hydrocarbures par la combinaison d'un procédé biologique et d'un procédé d'oxydation avancée* [PhD Thesis]. Alger, Ecole Nationale Polytechnique.
- Arrar, J. (2007). *Etude d'un réacteur fluidisé à jet central ascendant gaz-solide : Application au traitement d'un sol pollué par du gasoil* [PhD Thesis].

B

- Baker, K. H., & Herson, D. S. (1994). *Bioremediation*. McGraw-Hill, Inc.
- Bakhti, A., Derriche, Z., Iddou, A., & Larid, M. (2001). A study of the factors controlling the adsorption of Cr (III) on modified montmorillonites. *European journal of soil science*, 52(4), 683-692.
- Baldrian, P., Valášková, V., Merhautová, V., & Gabriel, J. (2005). Degradation of lignocellulose by *Pleurotus ostreatus* in the presence of copper, manganese, lead and zinc. *Research in Microbiology*, 156(5-6), 670-676.
- Ballerini, D., & Vandecasteele, J. P. (1999). La restauration par voie microbiologique des sols contaminés par les polluants organiques. *Biotechnologie, coordinateur R. Scriban, 5ème édition, Edition Tech et Doc, 1999*, 835-865.
- Benatti, C. T., Tavares, C. R. G., & Guedes, T. A. (2006). Optimization of Fenton's oxidation of chemical laboratory wastewaters using the response surface methodology. *Journal of environmental management*, 80(1), 66-74.
- Berthelin, J., Leyval, C., & Toutain, F. (1994). Biologie des sols : Rôle des organismes dans l'alteration et l'humification. *Pédologie*, 2, 143-211.

Références bibliographiques

- Bielski, B. H., Cabelli, D. E., Arudi, R. L., & Ross, A. B. (1985). Reactivity of HO₂/O₂- radicals in aqueous solution. *Journal of physical and chemical reference data*, 14(4), 1041-1100.
- Bispo, A., Grand, C., & Galsomies, L. (2009). Le programme ADEME "Bioindicateurs de qualité des sols". *Étude Gest Sols*, 16, 145-158.
- Brillas, E., Mur, E., & Casado, J. (1996). Iron (II) Catalysis of the Mineralization of Aniline Using a Carbon-PTFE O₂-Fed Cathode. *Journal of the Electrochemical Society*, 143(3), L49.
- Buragohain, S., Deka, D. C., & Devi, A. (2013). Fenton oxidation and combined Fenton-microbial treatment for remediation of crude oil contaminated soil in Assam-India. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 15(10), 1913-1920.
- Buxton G.V, Grennstock C.L., Helman W.P, & ROSS A.B. (1988). *Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH•/O•-) in aqueous solution ».*
- C**
- Cerniglia, C. E. (1993). Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Current opinion in biotechnology*, 4(3), 331-338.
- Chaplin, B. P., Delin, G. N., Baker, R. J., & Lahvis, M. A. (2002). *Long-term evolution of biodegradation and volatilization rates in a crude oil-contaminated aquifer.*
- Colombano, S., Bataillard, P., Séré, G., Morel, J.-L., & Rouvreau, L. (s. d.). *Connaissance et remédiation.*
- Costes, J. M., & Druelle, V. (1997). Les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'environnement : La réhabilitation des anciens sites industriels. *Revue de l'institut Français du pétrole*, 52(4), 425-440

Références Bibliographiques

D

- Das, K., & Mukherjee, A. K. (2007). Crude petroleum-oil biodegradation efficiency of *Bacillus subtilis* and *Pseudomonas aeruginosa* strains isolated from a petroleum-oil contaminated soil from North-East India. *Bioresource technology*, 98(7), 1339-1345.
- De Laat, J., Le, G. T., & Legube, B. (2004). A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe (II)/H₂O₂ and Fe (III)/H₂O₂. *Chemosphere*, 55(5), 715-723.
- Dufresne, M. (2013). *Les technologies de traitement des sols contaminés : Lesquelles sont durables?* [PhD Thesis]. éditeur non identifié.

E

- Elektorowicz, M. (1994). Bioeemediation of petroleum-contaminated clayey soil with pretreatment. *Environmental Technology*, 15(4), 373-380.

F

- Ferrarese, E., Andreottola, G., & Oprea, I. A. (2008). Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 152(1), 128-139.
- Flotron, V., Delteil, C., Bermond, A., & Camel, V. (2003). Remediation of matrices contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbons : Use of Fenton's reagent. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 23(4), 353-376.

G

- Gabet, S. (2004). *Remobilisation d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) présents dans les sols contaminés à l'aide d'un tensioactif d'origine biologique* [PhD Thesis]. Limoges.
- Gan, S., & Ng, H. K. (2012). Modified Fenton oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-contaminated soils and the potential of bioremediation as post-treatment. *Science of the total environment*, 419, 240-249.

Références bibliographiques

Gemeay, A. H., Mansour, I. A., El-Sharkawy, R. G., & Zaki, A. B. (2003). Kinetics and mechanism of the heterogeneous catalyzed oxidative degradation of indigo carmine. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 193(1-2), 109-120.

Goi, A., Kulik, N., & Trapido, M. (2006). Combined chemical and biological treatment of oil contaminated soil. *Chemosphere*, 63(10), 1754-1763.

H

Hamamura, N., Olson, S. H., Ward, D. M., & Inskeep, W. P. (2006). Microbial population dynamics associated with crude-oil biodegradation in diverse soils. *Applied and Environmental Microbiology*, 72(9), 6316-6324.

Huang, D., Hu, C., Zeng, G., Cheng, M., Xu, P., Gong, X., Wang, R., & Xue, W. (2017). Combination of Fenton processes and biotreatment for wastewater treatment and soil remediation. *Science of the Total Environment*, 574, 1599-1610.

Huang, D., Luo, H., Zhang, C., Zeng, G., Lai, C., Cheng, M., Wang, R., Deng, R., Xue, W., & Gong, X. (2019). Nonnegligible role of biomass types and its compositions on the formation of persistent free radicals in biochar : Insight into the influences on Fenton-like process. *Chemical Engineering Journal*, 361, 353-363.

I

Iqbal, J., Metosh-Dickey, C., & Portier, R. J. (2007). Temperature effects on bioremediation of PAHs and PCP contaminated south Louisiana soils : A laboratory mesocosm study. *Journal of Soils and Sediments*, 7, 153-158.

J

Jørgensen, K. S., Puustinen, J., & Suortti, A.-M. (2000). Bioremediation of petroleum hydrocarbon-contaminated soil by composting in biopiles. *Environmental pollution*, 107(2), 245-254.

Références Bibliographiques

Juhasz, A. L., & Naidu, R. (2000). Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons : A review of the microbial degradation of benzo [a] pyrene. *International biodeterioration & biodegradation*, 45(1-2), 57-88.

K

Kajitvichyanukul, P., & Suntronvipart, N. (2006). Evaluation of biodegradability and oxidation degree of hospital wastewater using photo-Fenton process as the pretreatment method. *Journal of Hazardous Materials*, 138(2), 384-391.

Kang, N., & Hua, I. (2005). Enhanced chemical oxidation of aromatic hydrocarbons in soil systems. *Chemosphere*, 61(7), 909-922.

Kang, N., Hua, I., & Rao, P. S. C. (2006). Enhanced Fenton's destruction of non-aqueous phase perchloroethylene in soil systems. *Chemosphere*, 63(10), 1685-1698.

Karim, A. (1998). *Valorisation des acides gras dans le domaine des fluides de forage* [PhD Thesis].

Kiwi, J., Lopez, A., & Nadtochenko, V. (2000). Mechanism and kinetics of the OH-radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl⁻). *Environmental Science & Technology*, 34(11), 2162-2168.

Koran, K. M., Suidan, M. T., Khodadoust, A. P., Sorial, G. A., & Brenner, R. C. (2001). Effectiveness of an anaerobic granular activated carbon fluidized-bed bioreactor to treat soil wash fluids : A proposed strategy for remediating PCP/PAH contaminated soils. *Water Research*, 35(10), 2363-2370.

Kumar, M., Gupta, S. K., Garg, S. K., & Kumar, A. (2006). Biodegradation of hexachlorocyclohexane-isomers in contaminated soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 38(8), 2318-2327.

Références bibliographiques

L

- Leahy, J. G., & Colwell, R. R. (1990). Microbial degradation of hydrocarbons in the environment. *Microbiological reviews*, 54(3), 305-315.
- Legrini, O., Oliveros, E., & Braun, A. M. (1993). Photochemical processes for water treatment. *Chemical reviews*, 93(2), 671-698.
- Lertpocasombut, K. (1991). *Epuration carbonée par film biologique mince dans un réacteur à lit fluidisé triphasique*. INSA Toulouse France.
- Letaïef, S., Casal, B., Aranda, P., Martín-Luengo, M. A., & Ruiz-Hitzky, E. (2003). Fe-containing pillared clays as catalysts for phenol hydroxylation. *Applied clay science*, 22(6), 263-277.
- Lin, S.-S., & Gurol, M. D. (1998). Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide : Kinetics, mechanism, and implications. *Environmental science & technology*, 32(10), 1417-1423.
- Liu, P.-W. G., Whang, L.-M., Yang, M.-C., & Cheng, S.-S. (2008). Biodegradation of diesel-contaminated soil : A soil column study. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, 39(5), 419-428.
- Lu, M., Zhang, Z., Qiao, W., Guan, Y., Xiao, M., & Peng, C. (2010). Removal of residual contaminants in petroleum-contaminated soil by Fenton-like oxidation. *Journal of hazardous materials*, 179(1-3), 604-611.

M

- M.Barooah, & H.P.Bortharkur. (1999). *Biodegradation of hydrocarbon in soil*.
- Møller, J., Gaarn, H., Steckel, T., Wedebye, E. B., & Westermann, P. (1995). Inhibitory effects on degradation of diesel oil in soil-microcosms by a commercial bioaugmentation product. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 54(6)

Références Bibliographiques

N

Nam, K., Rodriguez, W., & Kukor, J. J. (2001). Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by biodegradation combined with a modified Fenton reaction.

Chemosphere, 45(1), 11-20.

Neyens, E., & Baeyens, J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous materials*, 98(1-3), 33-50.

Noel, C. (2014). *Suivi de la biodégradation des hydrocarbures par le couplage des mesures géophysiques électriques du sol (polarisation provoquée) et des analyses des gaz (concentration du CO₂ et isotopie du carbone)* [PhD Thesis]. université d'Orléans.

O

Ouriache, H. (2020). *Remédiation d'un sol pollué par les hydrocarbures pétroliers par oxydations chimique et biologique* [PhD Thesis].

Ouriache, H., Arrar, J., Namane, A., & Bentahar, F. (2019). Treatment of petroleum hydrocarbons contaminated soil by Fenton like oxidation. *Chemosphere*, 232, 377-386.

P

Pera-Titus, M., García-Molina, V., Baños, M. A., Giménez, J., & Esplugas, S. (2004).

Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes : A general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 47(4), 219-256.

Perfumo, A., Banat, I. M., Marchant, R., & Vezzulli, L. (2007). Thermally enhanced approaches for bioremediation of hydrocarbon-contaminated soils. *Chemosphere*, 66(1), 179-184.

Perronnet, K., Boulvert, E., Dalvai, J., Pecoul, Y., Guerin, S., & Delannoy, M. (2017). *Projet TROPHé : Transfert et risque des organiques persistants pour l'homme et les écosystèmes*.

Références bibliographiques

Piehler, M. F., Swistak, J. G., Pinckney, J. L., & Paerl, H. W. (1999). Stimulation of diesel fuel biodegradation by indigenous nitrogen fixing bacterial consortia. *Microbial Ecology*, 38, 69-78.

Pignatello, J. J. (1992). Dark and photoassisted iron (3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology*, 26(5), 944-951.

R

Rontani, J.-F., & Giusti, G. (1987). Photosensitized oxidation of pristane in sea water : Effect of photochemical reactions on tertiary carbons. *Journal of Photochemistry*, 40(1), 107-120.

R.Samon. (1997). *R. Samson Les technologie ex situ : Biorestauration des sols contaminés (1997)*.

S

Sabaté, J., Vinas, M., & Solanas, A. M. (2004). Laboratory-scale bioremediation experiments on hydrocarbon-contaminated soils. *International biodeterioration & biodegradation*, 54(1), 19-25.

Seol, Y., & Javandel, I. (2008). Citric acid-modified Fenton's reaction for the oxidation of chlorinated ethylenes in soil solution systems. *Chemosphere*, 72(4), 537-542.

SILVA, P. T. D. S. E. (2007). *Etude des Procédés d'Oxydation Avancés pour le Traitement de Sols Pollués par des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques* [PhD Thesis]. Institut National Polytechnique de Lorraine Nancy, France.

SIMONNOT, M.-O., & CROZE, V. (2008). *Procédés de traitements physiques et chimiques des sols pollués*.

Références Bibliographiques

- Sire, A., & Amouroux, I. (2016). *Avantages et limites du recours aux BCF-BAF pour produire des VGE mollusques équivalentes aux NQE définies dans l'eau (DCE-Directive 2013/39/UE)*.
- Sokol, W., & Halfani, M. R. (1999). Hydrodynamics of a gas–liquid–solid fluidised bed bioreactor with a low density biomass support. *Biochemical Engineering Journal*, 3(3), 185-192.
- Soltani, M. (2004). *Distribution lipidique et voies métaboliques chez quatre bactéries Gram-négatives hydrocarbonoclastes. Variation en fonction de la source de carbone* [PhD Thesis]. Chimie ParisTech.
- Stachelin, J., & Hoigne, J. (1982). Decomposition of ozone in water : Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology*, 16(10), 676-681.
- Sun, H., & Yan, Q. (2008). Influence of pyrene combination state in soils on its treatment efficiency by Fenton oxidation. *Journal of environmental management*, 88(3), 556-563.
- U**
- Usman, M., Faure, P., Ruby, C., & Hanna, K. (2012). Application of magnetite-activated persulfate oxidation for the degradation of PAHs in contaminated soils. *Chemosphere*, 87(3), 234-240.
- V**
- Varjani, S. J. (2017). Microbial degradation of petroleum hydrocarbons. *Bioresource technology*, 223, 277-286.
- Ventura, A., Jacquet, G., Bermond, A., & Camel, V. (2002). Electrochemical generation of the Fenton's reagent : Application to atrazine degradation. *Water research*, 36(14), 3517-3522.

Références bibliographiques

Viñas, M., Sabaté, J., Espuny, M. J., & Solanas, A. M. (2005). Bacterial community dynamics and polycyclic aromatic hydrocarbon degradation during bioremediation of heavily creosote-contaminated soil. *Applied and environmental microbiology*, 71(11), 7008-7018.

W

Ward, O., Singh, A., & Van Hamme, J. (2003). Accelerated biodegradation of petroleum hydrocarbon waste. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 30(5), 260-270.

Williams, J. A. (2002). Keys to bioreactor selections. *Chemical engineering progress*, 98(3), 34-41.

Wright, P. C., & Raper, J. A. (1996). A review of some parameters involved in fluidized bed bioreactors. *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology*, 19(1), 50-64.

Y

Yap, C. L., Gan, S., & Ng, H. K. (2011). Fenton based remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soils. *Chemosphere*, 83(11), 1414-1430.

Annexes



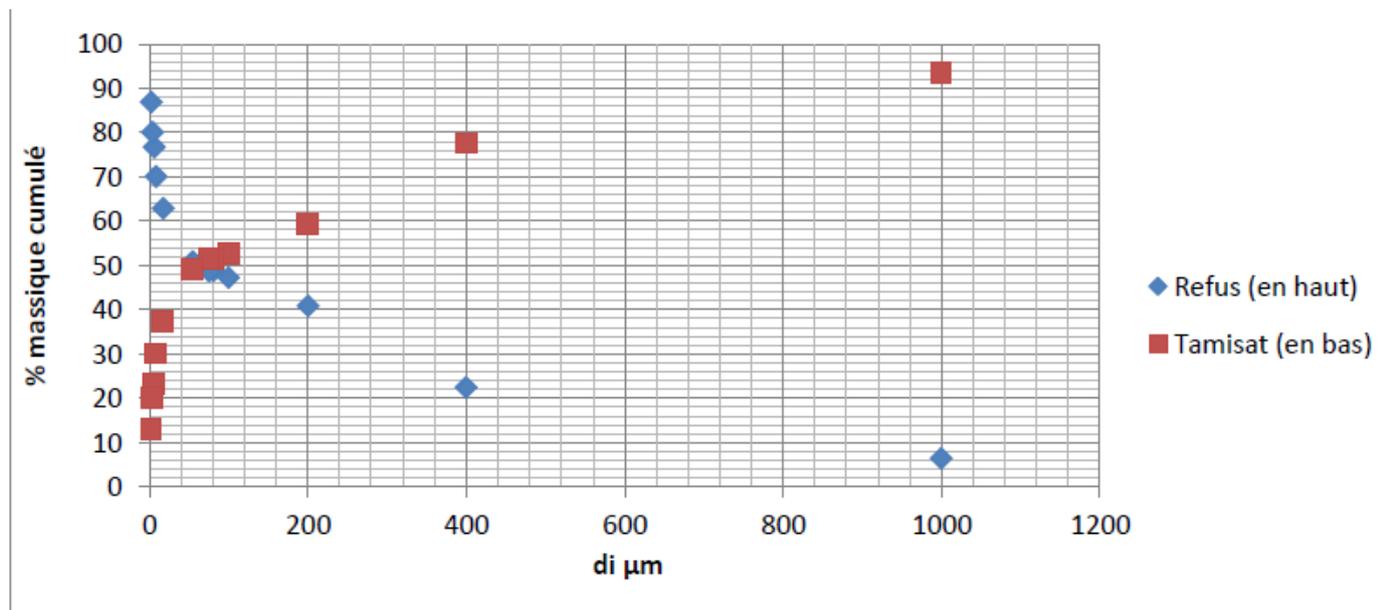
Annexes 1 : Caractéristiques du sol

L'analyse granulométrique :

La granulométrie a pour objectif de mesurer la taille des particules individuelles constituant des agrégats de différentes substances, ainsi que de déterminer les fréquences statistiques des différentes tailles de grains dans l'ensemble étudié.

L'essai consiste à séparer les fractions de sol en fonction de leur diamètre de particules en utilisant des tamis de différentes mailles. Chaque fraction est ensuite pesée et sa masse est exprimée en pourcentage pondéral par rapport à la masse initiale du sol. L'analyse granulométrique a été réalisée au Laboratoire Central des Travaux Publics (LCTP) d'Hussein Dey. Cette analyse s'est déroulée en deux étapes : une analyse granulométrique par tamisage en voie humide, conforme à la norme **NFP 94-056**, qui utilise une série de tamis dont les diamètres varient de **1000 à 80 µm**, et une analyse granulométrique par sédimentation, conforme à la norme **NFP 94-057**, qui consiste à mesurer la vitesse de sédimentation des particules ayant un diamètre inférieur à **80 µm**.

Résultats expérimentaux : sont représentés dans la figure ci-dessous :



Distribution granulométrique cumulée des particules du sol

L'hétérogénéité est déterminée à partir de la courbe granulométrique. C'est une propriété importante qui peut être quantifiée par le calcul du coefficient d'uniformité CU défini par l'expression suivante :

$$CU = d_{60} / d_{10}$$

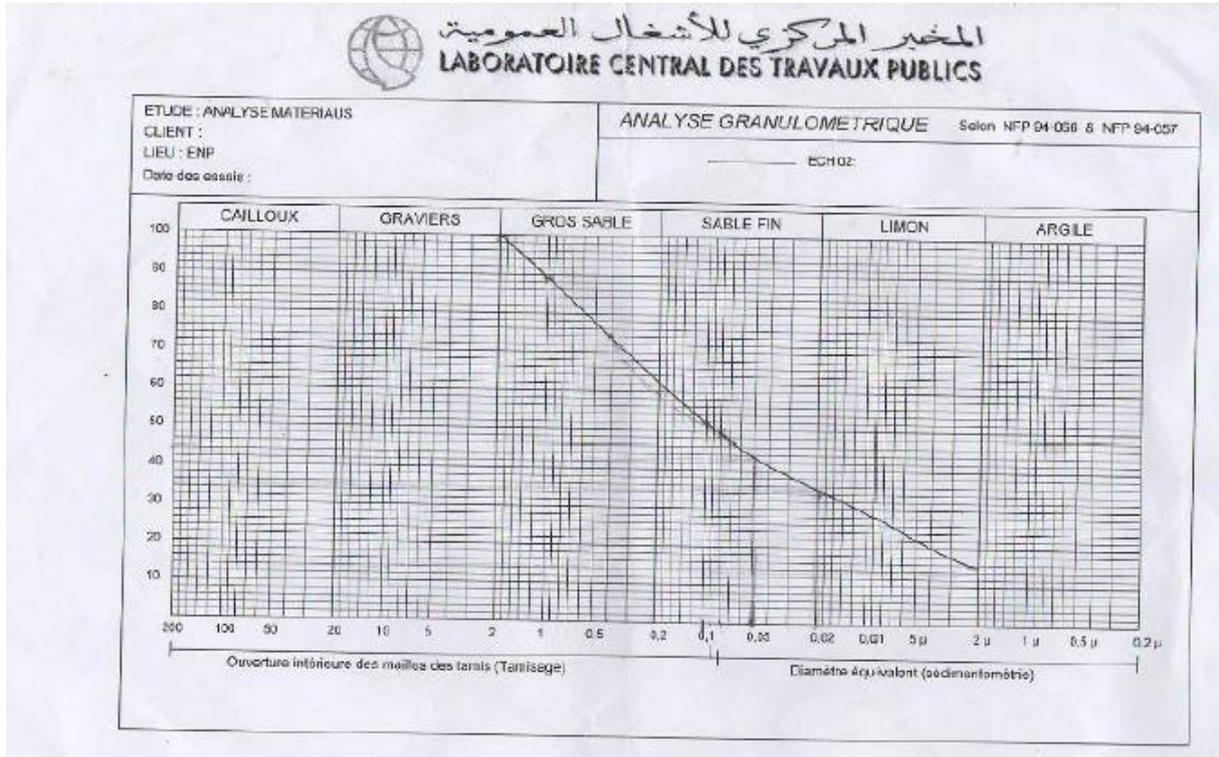
Annexes

Avec :

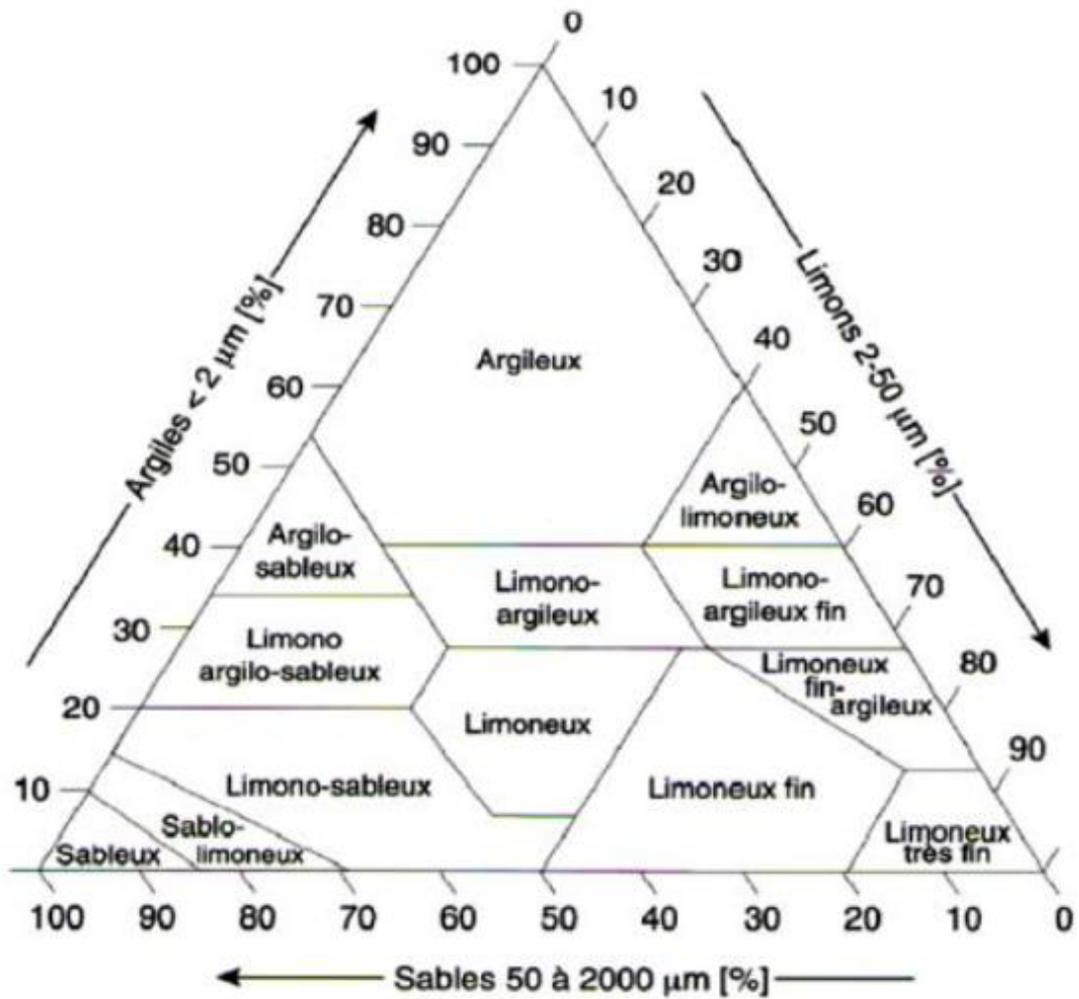
d10 : diamètre correspondant à 10% des particules du sol (μm).

d60 : diamètre correspondant à 60% des particules du sol (μm)

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

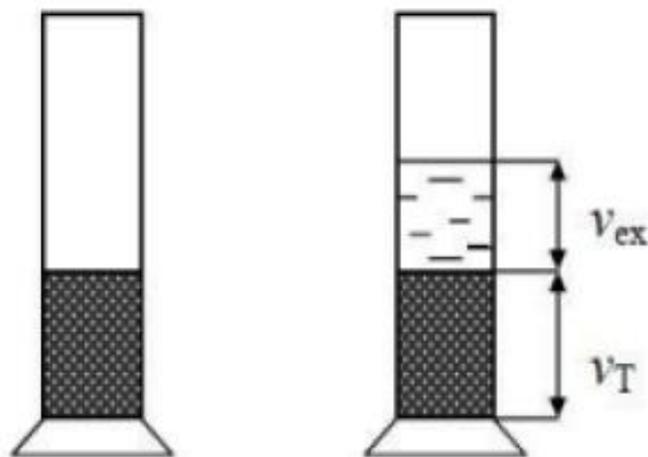


Distribution granulométrique des particules du sol



Triangle Textural

Masse Volumique :



$$m_T = 11,87g, \quad V_T = 8cm^3, \quad m_s = 7,57g$$

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

Annexes

PS =ms/Vs ; VP =mp /peau ;

mex = vex × peau ;

VP= 3,30 Cm3 ;

ρs= 1,61g/ Cm3 ;

ε =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 (cm³) ;

VS : volume du solide (cm³) ;

VT : volume apparent dusolide (cm³) ;

ε : porosité du sol ;

Le PH :

Le PH déterminé du sol est de 7,83.

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.

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

$$\mathbf{Hu\ (\%) = \frac{5,0032 - 5,8803}{5,0032} \times 100}$$

$$\mathbf{H\ (\%) = 2.46\%}$$

Matière Organique :

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 :

$$\mathbf{MO\ (\%) = \frac{m_2 - m_3}{m_1} \times 100}$$

Annexe 2 : dosage des nutriments

Dosage des nitrites :

Réactifs utilisés :

- Acide orthophosphorique concentré H_3PO_4 ;
- Sulfanilamide $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$;
- Dichlorure de N-(1-naphtyl) éthylène diamine (DNED) $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NHCH}_2, 2\text{HCl}$;
- Nitrite de sodium NaNO_2 .

Préparation du Réactif de Diazotation :

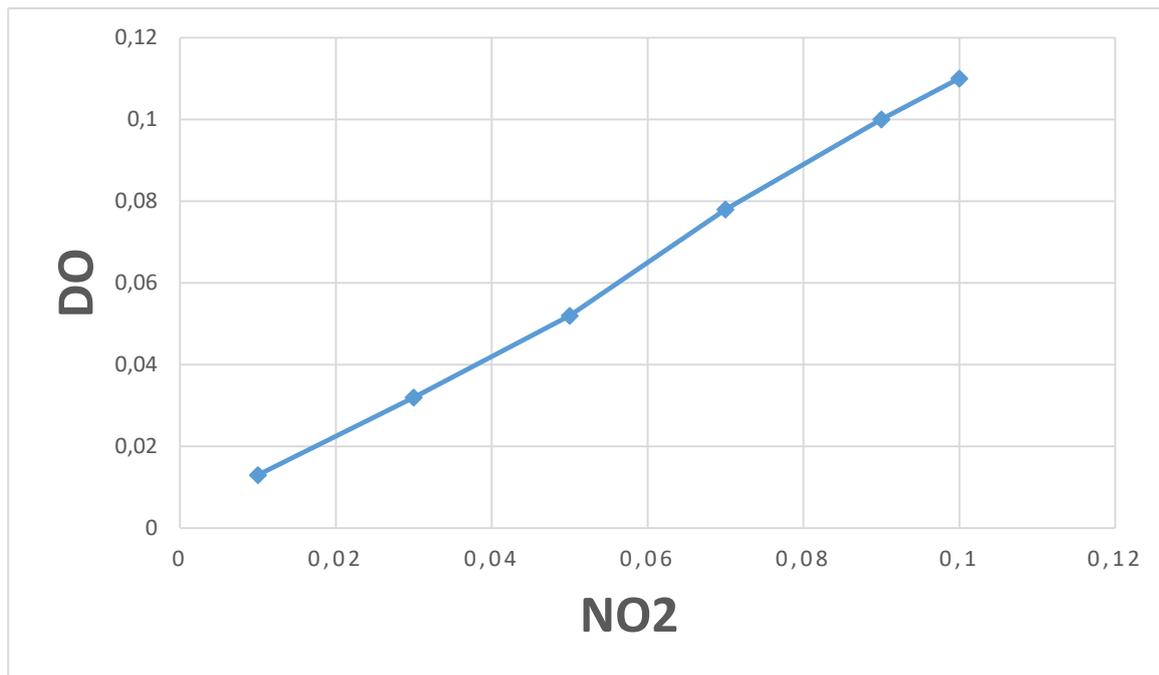
- Introduire dans une fiole de 250 ml, contenant 150ml d'eau distillée, 25ml d'acide orthophosphorique concentré ;
- Ajouter 10g de sulfanilamide ;
- Ajouter après dissolution, 0.5 g de DNED ;
- Une fois le mélange totalement dissous, compléter à 250ml avec de l'eau distillée ;
- Mettre le réactif dans 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 N
- 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



Courbe d'étalonnage des Nitrites

Pour notre sol on a (DO=0.108) ce qui donne une concentration de nitrites

$$C(\text{NO}_2^-) = 11.02 \text{ mg/L}$$

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 :

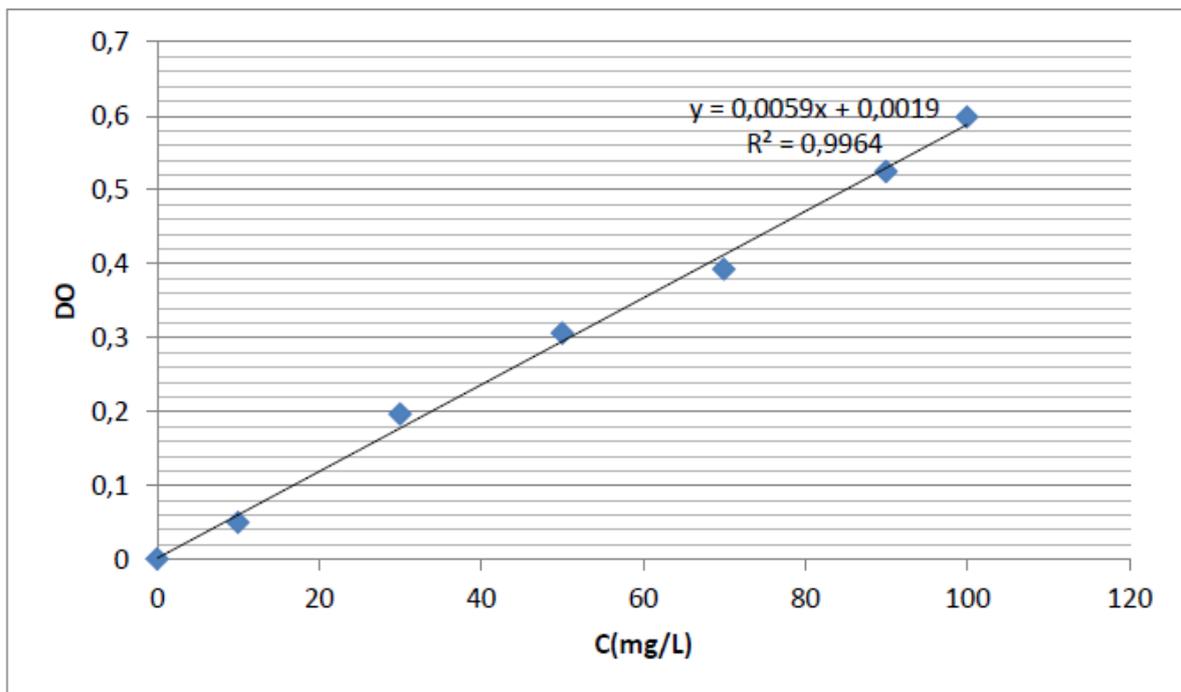
- Préparer une solution étalon de **1g/L de NO_3^-** ;
- Réaliser des dilutions de manière à obtenir des solutions de concentrations 10, 30, 50, 70, 90 et 100 mg/L ;
- Prélever à l'aide d'une pipette 5ml d'échantillon et l'introduire dans un bécher ;

Annexes

- 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	0,524	0,598
NO⁻²₃ (mg/L)	0	10,000	30,000	50,000	70,000	90,000	100,000



Courbe d'étalonnage des Nitrates

Pour notre sol on a (DO=0.067) ce qui nous donne une concentration de nitrates de :

$$C(\text{NO}^{-2}_3) = 11.02 \text{ mg/L}$$

Dosage de l'azote ammoniacal :

Réactifs utilisés :

- Iodure de potassium KI ;
- Dichlorure de mercure HgCl₂ ;
- Hydroxyde de sodium NaOH ;
- Tartrate double de potassium et de sodium (C₄H₄O₆, KNa, 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 NH₄⁺) :

- 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.

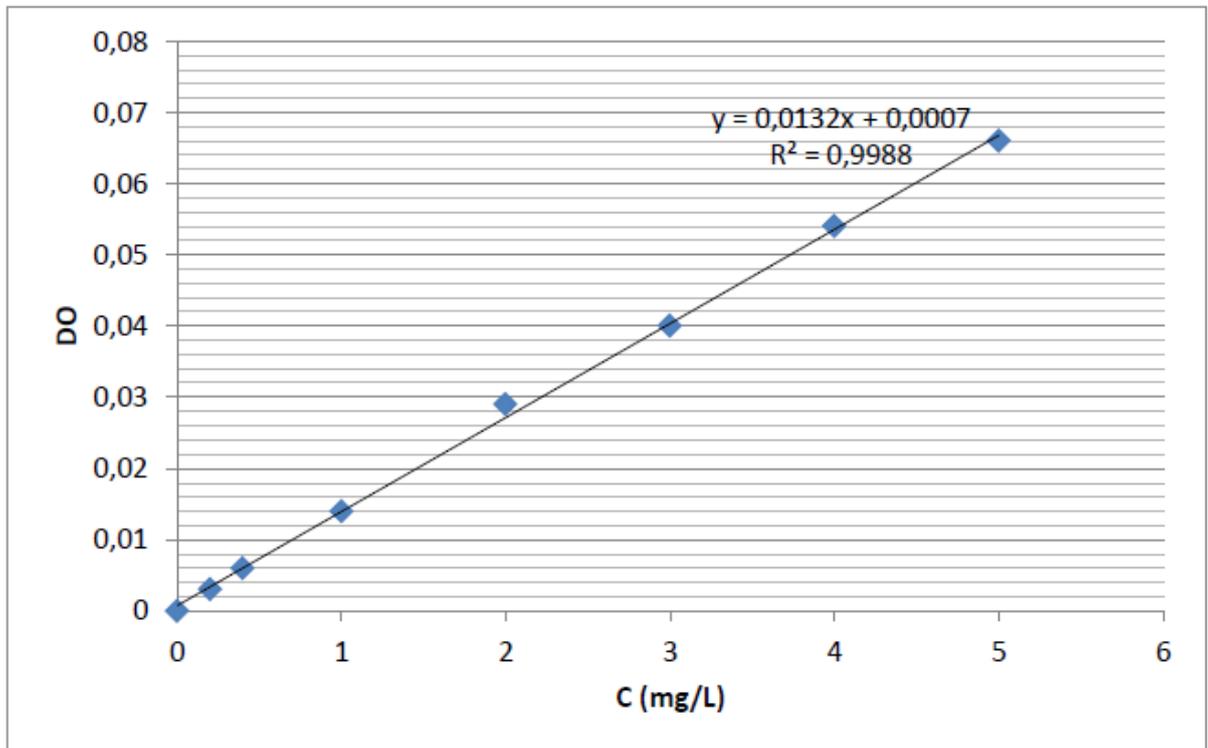
Courbe d'étalonnage :

- 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 $\lambda=420\text{nm}$;

Annexes

Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous :

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



Courbe d'étalonnage de l'azote Ammoniacal

Dosage du Phosphore :

➤ Réactifs utilisés :

- Acide ascorbique ;
- Acide sulfurique H₂S (9N) ;
- Tartrate d'antimoine et de potassium ;
- Paramolybdate d'ammonium ;
- Dihydrogénophosphate de potassium KH₂PO₄.

Préparation de la solution molybdate acide :

- Dissoudre 13g de tartrate d'antimoine et de potassium dans 100ml d'eau distillée ;
- Diluer 230ml de H₂S (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.

Annexes

Préparation de la solution ascorbique :

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

Préparation de la solution étalon :

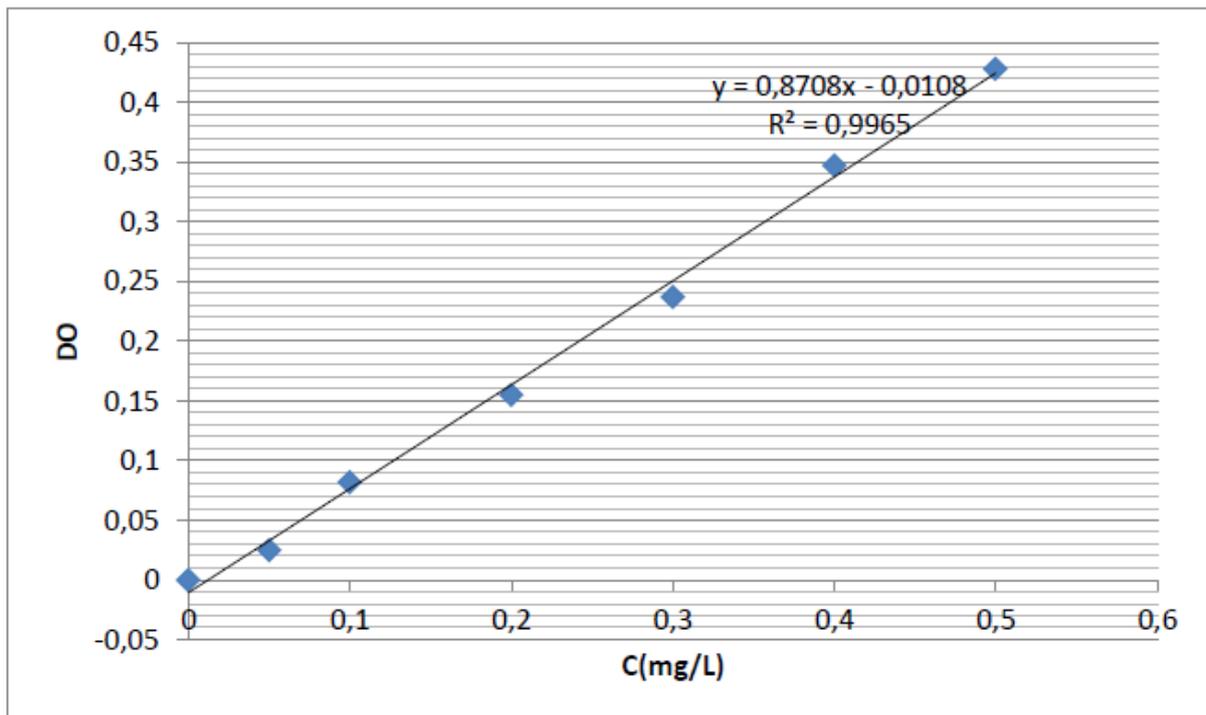
- Dissoudre 0.2197 g de KH₂P dans 800 ml d'eau distillée, ajouter 10 ml d'acide sulfurique (4.5 M) puis compléter à 1000ml avec de l'eau distillée (solution mère 50mg/L de P) ;
- Préparer une solution fille à 2mg/L.

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	1,0	2,0	4,0	5,0



Courbe d'étalonnage du Phosphore

Annexes 3 : les hydrocarbures du sol

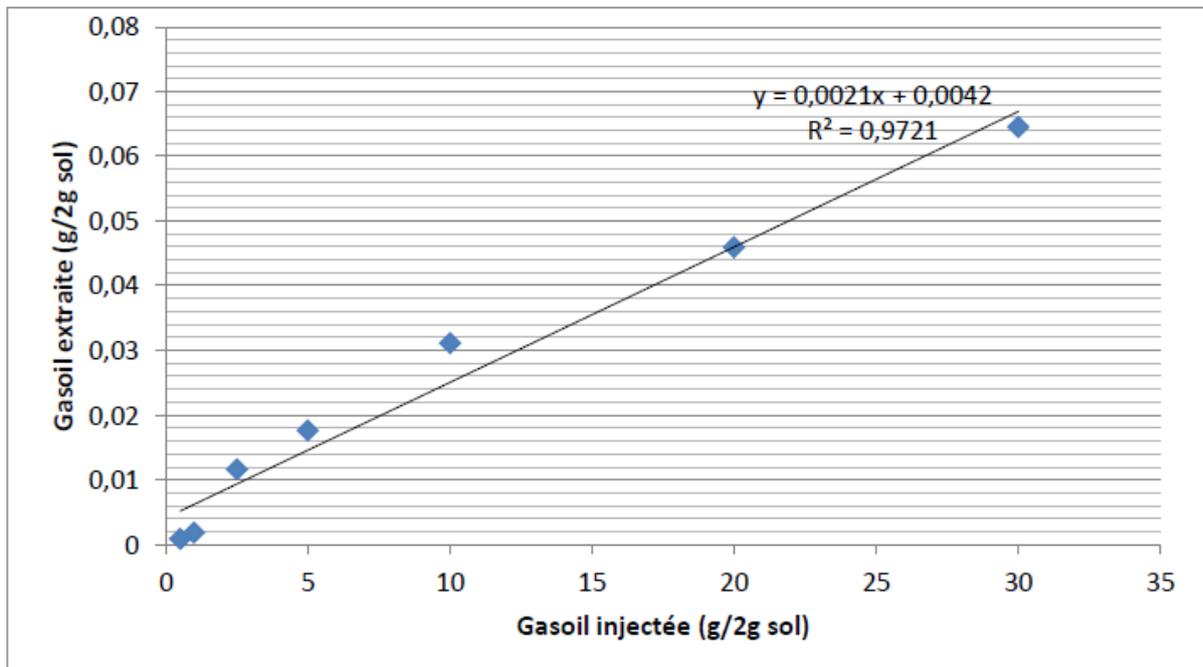
Extraction des Hydrocarbures du sol par ULTRASON :

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 du gasoil extraite est déterminée par différence avec la masse du ballon pesée initialement (à vide).

La courbe d'étalonnage a été obtenue par pollution du sol par le gasoil à différentes concentrations, les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous :

M Gasoil injectée (g/Kg sol)	30	20	10	05	2.5	01	0.5
Gasoil injecté (g/2g sol)	0.0600	0.0400	0.0200	0.0100	0.0050	0.0020	0.0001
M0 (g) (masse du ballon)	47.4359	49.8949	52.7247	47.9013	47.9530	47.5184	47.6128
M1(g) (masse Ballon+Gasoil)	47.5004	49.9408	52.7558	47.9190	47.9647	47.5184	47.6137
M Gasoil extraite (g/2g sol)	0.0645	0.0559	0.0481	0.0327	0.0117	0.0019	0.0009



Courbe d'étalonnage du gasoil