



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

École Doctorale : Science de l'Eau et Développement Durable

Option : Traitement des effluents industriels

Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement

Mémoire de Magister

Présenté par :

ZENATI Bilal

Ingénieur d'état en chimie industrielle, Option génie de l'environnement

Thème :

**ÉTUDE DE LA MIGRATION DES POLLUANTS ORGANIQUES -CAS DU
PHENOL- DANS LE SOL**

Soutenu le 20/04/2011, devant le jury composé de :

M^r K. BENRACHDI	Professeur, UMBB	Président
M^{lle} J. ARRAR	Maître de conférences, ENP	Directrice du mémoire
M^{me} F. BENTAHAR	Professeur, USTHB	Examinatrice
M^{me} K. M. MOUSSAOUI	Professeur, ENP	Examinatrice
M^{lle} S. BENMAMAR	Maître de conférences, ENP	Examinatrice

Remerciements

Tout d'abord nous remercions Allah (Dieu) de nous avoir donné les efforts pour arriver à ce stade du succès et de nous orienter vers la lumière de la science et du savoir.

Ce travail a été réalisé au niveau du Laboratoire des Sciences et Techniques de L'Environnement (L.S.T.E) au département de Génie de l'Environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger.

Quoique cette étude présente une très grande satisfaction personnelle, il est important d'exprimer nos remerciements à tous ceux et celles qui de façon directe ou indirecte nous ont aidé à réaliser ce travail.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde reconnaissance à ma directrice de mémoire **M^{elle} J. ARRAR** maître de conférences au département de génie de l'environnement à l'E.N.P. pour avoir accepté de diriger ce travail, pour son aide très précieuse, sa patience, sa compréhension, ainsi que ses conseils, recommandations et remarques constructives qui ont permis le bon déroulement des travaux et l'aboutissement de ce mémoire.

Je remercie **Mr K. BENRACHDI**, Professeur à l'université de Boumerdes, pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant l'honorable jury, qui aura à juger le présent travail.

Je suis reconnaissant à **M^{me} F. BENTAHAR**, Professeur à l'Université des Sciences et Technologie Houari Boumediene (USTHB), **M^{me} K.M. MOUSSAOUI**, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, et **M^{lle} S. BENMAMAR**, Maître de conférences à l'Ecole Nationale Polytechnique d'avoir bien voulu accepter de juger ce travail.

J'exprime ma profonde reconnaissance à M^f A M. BEREMADE chef de département de l'hydraulique de m'avoir autorisé l'accès au hall du laboratoire d'hydraulique, ainsi qu'à Mr S. BENZIADA, chargé de cours à L'E.N.P pour son soutien moral et matériel.

Je tiens à remercier toute l'équipe du laboratoire de **M^{me} A. HELLAL**, Professeur à L'E.N.P et plus particulièrement mesdemoiselles L. TBOUCHE, A. OUMESSAID, DALILA.

Mes reconnaissances vont également à toute l'équipe du laboratoire des phénomènes de transfert à l'université des Sciences et Technologie Houari Boumediene (USTHB), en particulier la directrice du laboratoire **M^{me} F. BENTAHAR**.

Mes gratitude s'adressent également à tout le personnel du Laboratoire Central des Travaux Publics (L.C.T.P) et plus particulièrement à **Mr K. AIT OUKAIT** et **Mr A. HENNICHE**.

Que Mesdemoiselles F. BATANA et S. BOUTRIA trouvent ici le témoignage de ma profonde reconnaissance pour leur aide technique et matérielle.

Je remercie vivement le technicien du laboratoire de l'hydraulique Mr SAID, sans oublier les électriciens de l'E.N.P Mr. ABDERHAMANE et Mr. AZZEDDINE, ainsi que tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire.

ملخص:

يهدف هذا البحث إلى دراسة هجرة الملوثات العضوية -حالة الفينول- عبر التربة. استخدم لهذا الغرض نوعان من التربة؛ رمل (تربة 1) وتربة رملية طينية (تربة 2). في البداية، قمنا بدراسة ظاهرة الترشيح وذلك بتمرير الماء عبر أعمدة التربة. أظهرت النتائج بأن سرعة الترشيح تتعلق بارتفاع التربة ونوعيتها وكذا ضغط التربة. غير أن عدم تجانس التربة لم يسمح باستنساخ النتائج. بعد هذا، أبدى اختبار دفعة الإمتزاز للفينول عن إمتزاز غير ملائم بالنسبة للتربة 1 وسعة إمتزاز ضعيفة بالنسبة للتربة 2. أثبتت تجارب هجرة الفينول المستمرة بأن سعة الاستبقاء لكلا التربتين ضعيفة نوعا ما. في النهاية، أبانت الدراسة عن إمكانية التحلل الحيوي للفينول في التربة.

كلمات مفتاحية: فينول، تربة، الملوثات العضوية، الهجرة، الإمتزاز، الاستبقاء، التحلل الحيوي.

Résumé

Le but de ce travail de mémoire est l'étude de la migration des polluants organiques – cas du phénol- dans le sol. Deux types de sols ont été utilisés ; il s'agit d'un sable (sol 1) et d'un sol sablo-argileux (sol 2). Dans un premier lieu, la percolation a été étudiée en faisant circuler l'eau à travers des colonnes de sols. La vitesse de percolation semble être affectée par la hauteur de sols, le type de sol et sa compacité. Cependant, l'hétérogénéité des sols n'a pas permis la reproductibilité des résultats. Par la suite, les essais d'adsorption du phénol en batch ont montré une adsorption défavorable pour le sol 1 et une faible capacité d'adsorption pour le sol 2. La migration du phénol en continu révèle une faible capacité de rétention pour les deux sols. Enfin, l'étude a mis en évidence les processus de biodégradation du phénol dans le sol.

Mots clés: Phénol, sols, polluants organiques, migration, adsorption, rétention, biodégradation.

Abstract:

The aim of this work is to study the migration of organic pollutants –phenol case- in soils. Two soil types were used: a sandy (soil 1) and a clayey sand (soil 2). In the first place, the percolation has been studied by circulating water through soil columns. The percolation rate seems to be affected by the height of soil, the soil type and its compaction. However, the heterogeneity of the soil did not allow the reproducibility of the results. Subsequently, batch adsorption tests of phenol have shown unfavorable adsorption for soil 1 and a low adsorption capacity for soil 2. The continuous migration of phenol shows a low retention capacity for both soils. Finally, the study highlights the process of biodegradation of phenol in the soil.

Keywords: phenol, soils, organic pollutants, migration, adsorption, retention, biodegradation.

SOMMAIRE

RESUME

NOMENCLATURE

CHAPITRE 1 : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 Sols	4
<i>1.1.1 Définition du sol</i>	4
1.1.1.1 Phase solide.....	4
1.1.1.2 Phase liquide	7
1.1.1.3 Phase gazeuse.....	8
<i>1.1.2 Propriétés physiques du sol</i>	8
1.1.2.1 Texture.....	8
1.1.2.2 Structure.....	8
1.1.2.3 Porosité	9
1.1.2.4 Perméabilité	9
1.1.2.5 Hétérogénéité du sol.....	10
<i>1.1.3 Propriétés chimiques du sol</i>	10
1.1.3.1 Capacité d'échange	10
1.1.3.2 pH.....	10
1.1.3.3 Pouvoir tampon	11
1.1.3.4 Conditions d'oxydo-réduction	11
<i>1.2.4 Communauté vivante du sol</i>	11
1.2 Pollution du sol	12
<i>1.2.1 Définition et origine</i>	12
<i>1.2.2 Types de pollution</i>	12
1.3 Devenir des contaminants organiques dans le sol	12
<i>1.3.1 Propriétés des contaminants organiques et leur comportement</i>	13
<i>1.3.2 Mécanismes régissant le devenir des contaminants organiques</i>	14
1.3.2.1 Adsorption-désorption.....	14

1.3.2.2	Dissolution.....	20
1.3.2.3	Volatilisation dans l'atmosphère.....	21
1.3.2.4	Processus d'oxydation chimique.....	22
1.3.2.5	Biodégradation.....	23
1.3.2.6	Convection.....	25
1.3.2.7	Dispersion hydrodynamique.....	26
1.4	Modélisation du transport des contaminants organiques dans le sol.....	27
CHAPITRE 2: DESCRIPTION DE L'INSTALLATION EXPERIMENTALE ET		
METHODOLOGIE DE MESURES		
2.1	Description de l'installation expérimentale.....	29
2.2	Méthodes.....	31
2.2.1	<i>Caractéristique physico-chimiques et biologique des sols</i>.....	31
2.2.1.1	Analyse granulométrique.....	31
2.2.1.2	Mesure de la porosité.....	33
2.2.1.3	Perméabilité.....	33
2.2.1.4	Potentiel hydrogène pH.....	34
2.2.1.5	Humidité.....	35
2.2.1.6	Matière organique.....	35
2.2.1.7	Dosage des nutriments.....	36
2.2.1.8	Caractéristiques biologiques du sol.....	37
2.2.2	<i>Analyses du phénol</i>.....	37
2.2.2.1	Phénol.....	37
2.2.2.1	Dosage du phénol.....	38
2.2.2.2	Détermination de la capacité d'adsorption du sol en phénol.....	40
CHAPITRE 3 : RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION		
3.1	Caractéristiques des sols étudiés.....	42
3.2	Etude de la percolation de l'eau seule.....	45
3.2.1	<i>Mise en place des colonnes</i>.....	45
3.2.2	<i>Percolation de l'eau sur sols secs et saturés</i>.....	45
3.2.2.1	Sols secs.....	46

3.2.2.2 sols saturés	54
3.2.2.3 Profil de saturation	59
3.3 Migration du phénol dans le sol	61
3.3.1 Essai en batch	61
3.3.2 Rétention du phénol dans les colonnes de sol	65
3.3.2.1 Evolution de la concentration de la solution de phénol dans le percolât.....	66
3.3.2.2 Concentration du phénol dans le sol.....	70
3.3.3 Biodégradation du phénol	72
3.3.3.1 Activité microbienne	72
3.3.3.2 Evolution de la teneur en phénol dans le percolât du sol 2 avec écoulement d'une eau de robinet enrichie en N et P	73
CONCLUSION GENERALE	76
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	79

ANNEXES

- ANNEXE 1 : Résultats de l'analyse granulométrique.
- ANNEXE 2 : Détermination de la masse volumique des solides et de la porosité.
- ANNEXE 3 : Dosage des nutriments.
- ANNEXE 4 : Dosage du phénol par ultraviolet.
- ANNEXE 5 : Dosage du phénol par la méthode du 4-amino antipyrène.
- ANNEXE 6 : Résultats expérimentaux des essais de percolation de l'eau sur sols secs.
- ANNEXE 7 : Résultats expérimentaux des essais de percolation de l'eau sur sols saturés.
- ANNEXE 8 : Résultats des essais d'adsorption en batch de la solution de phénol.
- ANNEXE 9 : Résultats de la percolation de la solution de phénol en continu.

LISTES DES FIGURES

Fig.1.1:	Distribution de la matière organique du sol	5
Fig.1.2:	Différents états de l'eau dans le sol	7
Fig.1.3:	Courbe caractéristique des trois types d'adsorption	17
Fig.2.1:	Schéma de l'installation expérimentale	30
Fig.2.2:	schéma agrandi d'une colonne de sol	30
Fig.2.3:	Triangle textural	32
Fig.2.4:	Schéma du perméamètre à charge constante	34
Fig.3.1:	Courbes granulométriques des deux sols étudiés	44
Fig.3.2:	Evolution du temps de percolation en fonction de la hauteur des colonnes pour trois charges d'eaux différentes.	46
Fig.3.3:	Evolution du temps de déplacement du front de mouillage pour trois colonnes de hauteurs différentes à une charge d'eau $\Delta H=4\text{cm}$.	48
Fig.3.4:	Evolution du temps de déplacement du front de mouillage pour cinq colonnes de hauteurs différentes à une charge d'eau $\Delta H=8\text{cm}$.	48
Fig.3.5:	Evolution du temps de déplacement du front de mouillage pour cinq colonnes de hauteurs différentes à une charge d'eau $\Delta H=12\text{cm}$.	49
Fig.3.6:	Evolution du temps d'infiltration en fonction de la hauteur des colonnes pour deux compacités différentes.	51
Fig.3.7:	Evolution du temps de déplacement du front de mouillage pour deux (02) colonnes de hauteurs différentes à une charge d'eau $\Delta H=4\text{cm}$.	52
Fig.3.8:	Evolution du temps de percolation du sol 2 en fonction de la hauteur des colonnes pour une charge d'eau $\Delta H=4\text{cm}$.	53
Fig.3.9:	Evolution du temps de déplacement en profondeur du sol 2 pour deux (02) colonnes de hauteurs différentes à une charge d'eau $\Delta H=4\text{cm}$.	53
Fig.3.10:	Evolution du débit percolé en fonction du temps pour le sol 1 à une charge d'eau $\Delta H=4\text{cm}$.	57
Fig.3.11:	Evolution du débit percolé en fonction du temps pour le sol 2 à une charge d'eau $\Delta H=4\text{cm}$.	58
Fig.3.12:	Evolution de l'humidité en profondeur du sol 1 non stérile.	60
Fig.3.13:	Cinétique d'adsorption du phénol dans les sol 1 et 2.	62
Fig.3.14:	Isotherme d'adsorption du phénol selon le modèle linéaire.	63
Fig.3.15:	Isotherme d'adsorption du phénol selon le modèle de Langmuir.	64
Fig.3.16:	Isotherme d'adsorption du phénol selon le modèle de Freundlich.	65
Fig.3.17:	Evolution de la concentration du phénol en fonction du temps à la sortie des colonnes de sol 1 pour une porosité ϵ de 0,38.	66
Fig.3.18:	Evolution de la concentration du phénol en fonction du temps à la sortie des colonnes de sol 1 pour une porosité ϵ de 0,36.	68
Fig.3.19:	Concentration du phénol en fonction du temps à la sortie des colonnes de sol 2 pour une porosité ϵ de 0,34.	69
Fig.3.20:	Evolution de la concentration du phénol retenu en profondeur dans le sol 2.	71
Fig.3.21:	Evolution de la concentration du phénol dans le percolât du sol 2 avec écoulement d'une naturelle.	74

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1:	Nombre des individus et poids total des micro-organismes dans un block de sol 1m ² de surface et 30 cm de profondeur.	11
Tableau 1.2:	Propriétés des contaminants organiques et leur comportement.	13
Tableau 3.1:	Caractéristiques physico-chimiques et biologiques des sols étudiés.	43
Tableau 3.2:	Evolution de la conductivité hydraulique dans les colonnes du sol 1 à une charge d'eau ΔH de 4cm.	50
Tableau 3.4:	Variations des débits entre les couches superficielles et profondes.	59
Tableau 3.5:	Evolution de la vitesse de percolation et le temps de séjour dans les colonnes pour le sol 1 non stérile à une porosité ϵ de 0,38.	67
Tableau 3.6:	Evolution de la vitesse de percolation et le temps de séjour dans les colonnes de sol 1 pour une porosité ϵ de 0,36.	68
Tableau 3.7:	Evolution de la vitesse de percolation et le temps de séjour dans les colonnes de sol 2 pour une porosité ϵ de 0,34.	70
Tableau 3.8:	Taux de croissance dans les sols 1 et 2.	74

NOMENCLATURE

LETTRES LATINES

A	: Section mouillée	m^2
b	: Constante de Langmuir	-
C	: Concentration en solution à l'équilibre	$mg.L^{-1}$
C.O	: Carbone organique (g C/100g de sol)	%
C_0	: Concentration initiale de la solution de phénol	$mg.L^{-1}$
D	: Diamètre hydraulique	m
d_a	: Densité apparente	$Kg.m^{-3}$
d_c	: diamètre des colonnes de sol	cm
D_i	: Diamètre moyen des deux tamis consécutifs	mm
D_p	: Diamètre moyen des particules	mm
d_r	: Densité réelle ou masse volumique réelle	$Kg.m^{-3}$
f_{oc}	: Fraction du carbone organique	%
F_r	: Nombre de Fraude	-
g	: Accélération de la pesanteur	$m.s^{-2}$
H	: Hauteur des colonnes	cm
Hu	: Taux d'humidité (g eau/ g de matière humide)	%
ΔH	: Charge d'eau ou profondeur de l'eau dans le bac	cm
K	: Perméabilité à la saturation ou la conductivité hydraulique	$m.s^{-1}$
K_d	: Coefficient de distribution ou de partage	$L.Kg^{-1}$
K_f	: Constante caractéristique du modèle de Freundlich.	$mg.Kg^{-1}$
K_{oc}	: Coefficient de partage eau/carbone organique	$L.Kg^{-1}$
K_{ow}	: Coefficient de partage eau/octanol	$L.Kg^{-1}$
l	: Largeur du canal	m
MO	: Taux de la matière organique (g de MO/ g solide)	%
n_f	: Constante de Freundlich	-
NH_4^+	: Azote ammoniacal	$mg.Kg^{-1}$
NO_2^-	: Azote nitreux	$mg.Kg^{-1}$
NO_3^-	: Azote nitrique	$mg.Kg^{-1}$
P	: Périmètre mouillé	m
PO_4^{3-}	: Ortophosphates	$mg.Kg^{-1}$
q	: Concentration du phénol adsorbée sur le sol	$mg.Kg^{-1}$
Q	: Débit récupéré à la sortie des colonnes	$mL.min^{-1}$
Q_m	: Quantité maximale de soluté adsorbée par le sol selon le model de Langmuir.	$mg.Kg^{-1}$
R_e	: Nombre de Reynolds	-
R_{em}	: Nombre de Reynolds modifié	-
R_H	: Rayon hydraulique	m
S	: Section des colonnes	cm^2
S_i	: Section interstitielle des pores	cm^2

S_r	: Degré de saturation	%
t	: Temps	j
U	: Vitesse moyenne d'écoulement	$m.s^{-1}$
v_{max}	: vitesse de percolation maximale	$m.s^{-1}$
V_v	: Volume du vide	m^3
V_w	: Volume de l'eau dans les pores	m^3
X	: Nombre des micro-organismes à l'instant t	UFC/g de sol
X_0	: Nombre des micro-organismes initiale	UFC/g de sol
X_i	: Fraction massique du solide recueilli dans le tamis (i)	-
Z	: différence de hauteur entre le niveau d'eau en amont et en aval	m

LETTRES GREQUES

ε	: Porosité du milieu poreux	-
λ	: Longueur d'onde d'absorption	nm
μ_{max}	: Taux de croissance maximal	j^{-1}
ν	: Viscosité cinématique	$m.s^{-2}$

INTRODUCTION GENERALE

Le sol est une ressource non renouvelable qui joue un rôle clé dans le fonctionnement de la biosphère continentale et la dynamique des écosystèmes. Il constitue le support physique, chimique et biologique de la production primaire des écosystèmes terrestres et a une influence considérable sur le transfert des polluants organiques et minéraux, leur rétention et leur transformation.

La pollution du sol constitue une source de risques permanents pour l'être humain et l'environnement (contamination du sous-sol et des eaux souterraines) en raison de son caractère toxique et insidieux.

Parmi les polluants majeurs, les hydrocarbures constituent la source la plus importante de contamination des sols, des eaux souterraines et de surface. La démarche fondamentale pour prévenir leur pollution consiste à comprendre les mécanismes de migration de ces polluants dans la matrice solide. Leurs propriétés physico-chimiques et les caractéristiques du milieu poreux sont les facteurs déterminants de cette migration.

L'objectif de ce mémoire est d'étudier la migration des polluants organiques dans le sol d'un cours d'eau. Le polluant utilisé pour notre étude est le phénol en raison de sa grande solubilité dans l'eau et de sa technique d'analyse simple.

L'étude se divise en trois chapitres : le premier chapitre présente une revue bibliographique qui regroupe des notions de base sur le sol, les mécanismes contrôlant la migration des polluants organiques dans le sol et une description succincte des équations de transport des solutés réactifs dans la matrice solide.

Dans le deuxième chapitre nous avons présenté l'installation expérimentale réalisée et nous avons cité les différentes méthodes de mesures et d'analyses des paramètres du sol et du polluant.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats expérimentaux. D'abord, une étude de percolation de l'eau à travers des colonnes de sol est avérée nécessaire pour déterminer les paramètres physiques influençant la percolation. Par la suite, les essais d'adsorption du phénol en batch ont permis de définir les capacités maximales d'adsorption des sols en phénol. Le suivi de la rétention du phénol dans les

colonnes de sol a permis d'évaluer les temps de saturation des sols en phénol et donc de prévoir le risque de contamination des eaux souterraines. La détermination de l'activité biologique et le suivi de l'évolution des teneurs du phénol dans le percolât ont été indispensables pour évaluer la contribution de la microflore du sol dans l'élimination du phénol.

Enfin, une conclusion met en valeur les différents résultats acquis dans ce mémoire avec les perspectives futures.

CHAPITRE 1 : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

La compréhension des phénomènes qui affectent la migration et le comportement des polluants dans le sol est un point essentiel pour le contrôle et la protection de la qualité des eaux souterraines et des sols. Le devenir et le transport d'un contaminant sont liés aux propriétés physico-chimiques du polluant, mais également à la nature et la composition du milieu dans lequel a lieu la migration.

1.1 Sols

Les paramètres propres à chacun des milieux de transfert et d'exposition ont une influence majeure sur les mécanismes de transfert des polluants dans le sol. Toutefois, un autre facteur important ne doit pas être négligé : il s'agit des conditions climatiques du site qui peuvent considérablement modifier les conditions des milieux concernés.

1.1.1 Définition du sol

Le sol est défini comme étant la couche supérieure de la zone non saturée de la terre. Les sols sont très divers dans leur composition et leur comportement [1]. Un sol non saturé est composé de trois phases : solide, liquide et gazeuse.

1.1.1.1 Phase solide

Elle consiste majoritairement en une fraction minérale de différentes tailles et formes mais comprend toujours une fraction organique à diverses phases de dégradation, des racines, des plantes et une population vivante complétant la matrice solide du sol [1, 2].

Pour aller plus loin dans la connaissance des constituants des sols, il est nécessaire de réaliser ce que l'on appelle l'analyse granulométrique, c'est-à-dire la séparation des constituants du sol en fonction de leur taille [2]. Par convention on les regroupe en trois classes [3] :

- Les argiles, particules dont les dimensions se situent entre 0 et 2 μm ;
- Les limons, qui se classent entre 2 μm et 20 μm ;
- Les sables, qui se répartissent entre 50 μm et 2000 μm .

Du point de vue interactions potentielles entre les divers polluants, les constituants du sol sont classés selon leur surface spécifique [1]. Ainsi lorsque la taille des particules diminue, la surface spécifique augmente [2]. Le devenir des polluants est affecté par tous les composés de

la phase solide. Les constituants du sol ayant une faible surface spécifique affectent principalement le transport des polluants comme soluté, fluides non miscibles avec l'eau ou vapeurs.

Argiles

Les argiles représentent la partie active sol qui va lier les constituants entre eux, accueillir les éléments chimiques autour des molécules d'eau, et suivant les types présents, faire varier le volume du sol, engendrant des phénomènes de gonflement ou de retrait qui vont participer à la structuration des sols. Beaucoup d'argiles minérales ont des structures de couches (feuilles) dans lesquelles les atomes sont fortement liés entre eux, la liaison entre les couches étant plus faible. Chaque couche peut alors se comporter comme unité structurale indépendante. Les structures inorganiques les plus communes rencontrées dans les argiles de sol sont le SiO_4^{4-} et le complexe octaédrique MX_6^{m-6b} constitué d'une unité en métal M^{m+} et six anions X^{b-} . Les argiles ont une grande affinité pour l'eau. Toutes les argiles gonflent et adsorbent de l'eau. Ce gonflement est dû à [1] :

- Une hydratation de la surface externe ;
- Une pénétration plus ou moins importante des molécules d'eau entre les feuillets.

Ces minéraux peuvent aussi accueillir, entre les feuillets qui les constituent ou en bordure de ceux-ci, des éléments chimiques sous forme d'ions. Cette propriété est appelée « capacité d'échange ». Parmi les types d'argiles, on peut citer :

- Les kaolinites dont le diamètre maximum est de 0,3 à 0,4 μm présentes sous forme de lamelles; leur amplitude de gonflement est moins importante que celle des autres groupes.
- Les illites sont aussi lamellaires, quelques fois hexagonales ; leur dimension est de l'ordre de 0,1 μm de diamètre.

A ces minéraux bien identifiés s'ajoutent des masses colloïdales d'argiles, sans forme définies. Leur comportement est lié à la nature des ions présents : le gonflement augmente selon la présence de certains ions que l'on peut classer de la manière suivante [3]:



➤ **Matière organique du sol (MOS)**

La matière organique du sol est la portion morte de la fraction organique du sol constituée d'un mélange hétérogène résultant des transformations chimiques et microbiennes des résidus organiques. Malgré sa faible quantité présente dans la phase solide, la MOS joue un rôle majeur dans la définition des propriétés physico-chimiques et surfaciques du sol.

Les produits transformés de la MOS fraîche constituent l'*humus* caractérisé par une structure polymérique, une forme amorphe et une couleur foncée. La solubilité des substances humiques permet de les classer en acides humiques, fulviques et humines comme le montre la figure 1.1 et des classes identifiables comme les polysaccharides, les polypeptides, lignines, etc., synthétisés à partir des micro-organismes ou bien issus d'une modification des composés similaires [1].

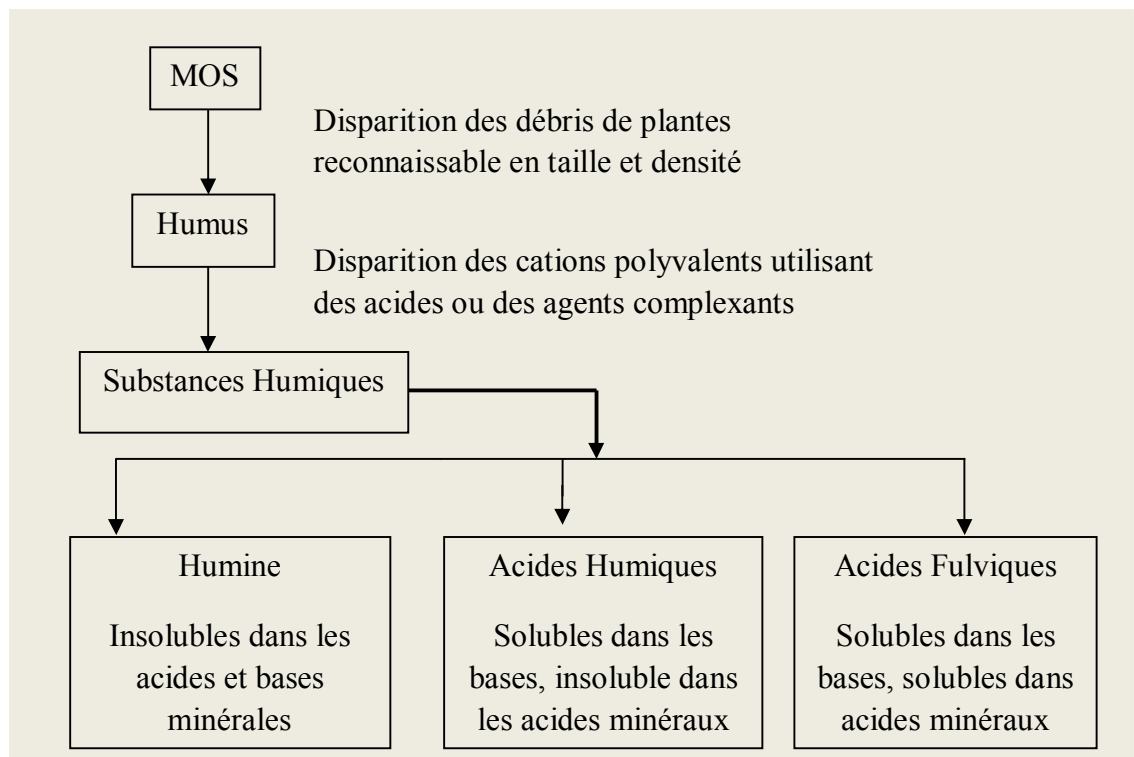


Fig. 1.1: Distribution de la matière organique du sol [2].

La matière organique joue un rôle physico-chimique majeur qui affecte les caractéristiques hydriques et par la suite la circulation de l'eau [3]. Il rend le sol plus actif à retenir l'eau et améliore sa granulation et donc sa perméabilité et son aération [4].

➤ *Interactions entre les différents composés de la phase solide*

Les interactions entre les divers composés de la phase solide du sol affectent d'une manière significative l'activité de sa surface [5].

La surface du sol considérée hétérogène est caractérisée par une association d'une multitude de composés, parmi lesquelles les substances humiques, les argiles, les oxydes métalliques, le carbonate de calcium (CaCO_3) et autres minéraux [1]. L'existence d'une charge va conditionner la réactivité physico-chimique des constituants avec les ions en solution ou d'autres constituants minéraux, polymères organiques ou minéraux, possédant des charges en surface [2].

Dans certains cas, plus de 90 % de la MOS se trouve associée avec des fractions minérales du sol [6]. Les oxydes métalliques peuvent également couvrir la surface extérieure des argiles. Les hydroxydes d'aluminium, dont la charge est fonction du pH.

Dans les sols naturels, les interactions les plus importantes sont celles existant entre l'argile et les acides humiques et fulviques, lesquelles contiennent une variété de groupements fonctionnels actifs capables de se combiner avec des argiles minérales [1].

1.1.1.2 Phase liquide

La phase liquide représente l'eau du sol avec tout ce qu'elle contient de sels dissous et de matières en suspension. En fonction de l'intensité des forces liant les molécules d'eau aux particules solides (figure 1.2), on distingue [7] :

- **l'eau de constitution**, qui entre dans la composition chimique des minéraux dont les particules de sol sont formées ;
- **l'eau liée ou absorbée**, à la surface des grains très fins, qui est orientée par les forces d'attraction moléculaire et les forces électrostatiques ; elle a une viscosité élevée et ne transmet pas les pressions ;
- **l'eau libre ou gravitaire**, qui circule librement dans les pores du sol sous l'effet des forces de pesanteur ;
- **l'eau capillaire**, qui en présence d'air ou d'autres gaz, est retenue dans les canaux les plus fins du sol par les forces capillaires dans les sols non saturés.

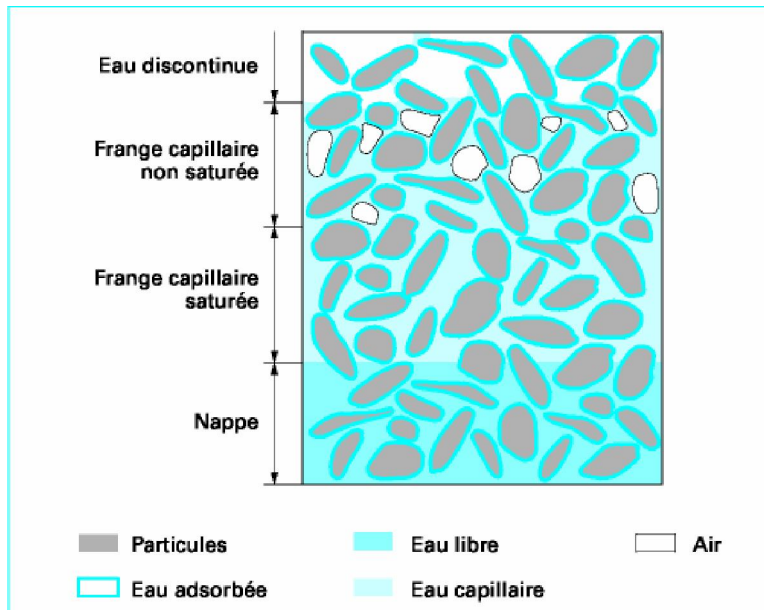


Fig. 1.2 : Différents états de l'eau dans le sol [7]

1.1.1.3 Phase gazeuse

La porosité et l'humidité du sol sont les facteurs gouvernant le volume de la phase gazeuse, d'un point de vue pollution du sol ; la phase gazeuse du sol dénommée « l'atmosphère du sol » peut contribuer au mouvement des composés organiques et de l'eau dans la phase vapeur. Le transport de la phase gazeuse à travers les pores qui ne sont pas occupés par la phase liquide rendre l'atmosphère du sol un important canal de pollution par les composés volatiles toxiques [1].

La composition de l'atmosphère du sol peut être changée du fait de la dissolution des gaz dans la phase liquide et est fonction de la température, la concentration des sels dissous et la pression partielle des gaz dans l'atmosphère.

La composition de l'atmosphère du sol est presque la même que celle de l'air, à savoir ; (78% N₂, 21% O₂, 0,03% CO₂, H₂ et des gaz rares), on y note néanmoins des teneurs assez élevées en CO₂ (allant jusqu'à 10%) qui s'explique par la différence de solubilité de ces composés dans l'eau [1, 3].

1.1.2 Propriétés physiques du sol

Les sols constituent l'élément essentiel des biotopes propres aux écosystèmes continentaux. Leurs ensembles, dénommé pédosphère, résultent de l'interaction entre deux compartiments biosphériques : l'atmosphère et les deux couches de la lithosphère. C'est l'altération des roches mères due aux forces chimiques et biologiques qui donne naissance au régolite (manteau superficiel de débris) qui est lui-même transformé en ce que l'on appelle

sol. Les cinq principaux facteurs impliqués dans la formation du sol sont : les roches mères, le climat, la topographie, l'activité biologique et le temps [8].

1.1.2.1 Texture

La texture précise la proportion des différentes catégories granulométriques du sol. Le triangle des textures (argile-limon-sable) indique à quel type appartient le sol considéré [9].

1.1.2.2 Structure

La structure permet entre autre de décrire l'organisation (c'est-à-dire la continuité et la connectivité) des pores [8]. Elle résulte de la force de cohésion de l'argile et de l'humus qui tendent à agglomérer entre elles les particules [9].

Le sol présentant une structure grumeleuse contient des cavités vides remplies d'air ou d'eau. Les premiers servent de « trachée-artère » pour les racines et les organismes consomment de l'oxygène ; les autres constituent une sorte d'important réservoir d'eau dans laquelle les produits de décomposition -les sels- sont dissous.

On peut distinguer divers types de structures [8]:

- Structure élémentaire ou particulaire: les éléments solides sont libres, non associés entre eux, par exemple les terres sableuses. Ces terres ne retiennent pas l'eau ;
- Structure fragmentaire: les constituants solides sont rendus solidaire par le complexe argilo-humique ; ils constituent des agrégats plus moins gros, entre lesquels se trouvent des vides permettant la circulation de l'air et de l'eau ainsi que la pénétration des racines. Le complexe joue le rôle de réserve d'eau et d'éléments nutritifs.
- Structure compacte ou massive : aucun vide n'existe entre les particules qui forment un bloc.

1.1.2.3 Porosité

La porosité du sol est la proportion du volume des pores par rapport au volume total apparent. Elle généralement importante et peut varier de 20% à 50% selon la texture et la structure. Les pores sont occupés soit par de l'eau, soit par de l'air. Lorsque le sol est saturé, l'eau occupe toute la porosité $V_v=V_w$ (volume du vide et de l'eau) [2].

La porosité constitue ainsi un paramètre important qui combine les critères propres à la texture et à la structure du sol considéré et est distribuée en micro- et macroporosité issues de l'agrégation des particules solides par l'intermédiaire des liants (argile et humus) et la distribution granulométrique de ces particules solides [8].

1.1.2.4 Perméabilité

La perméabilité traduit l'aptitude du sol à laisser passer l'eau vers les couches inférieures ; elle dépend de la texture et de la structure. Du point de vue hydrogéologique on distingue deux types de roches [9] :

- à perméabilité d'interstices, comme les sables et les graviers ;
- à perméabilité de fissures, que l'on observe sur la roche calcaire.

Lorsque le sol est saturé, l'eau qui percole à travers une tranche de sol le fait sous l'influence de la gravité et suit la loi de DARCY :

$$Q = KSI \quad (1)$$

Avec K : perméabilité à la saturation ou vitesse de filtration ou encore la conductivité hydraulique (cm/s), I : gradient hydraulique, Q : débit volumique ($m^3 \cdot s^{-1}$) et S est la surface de la section étudiée (m^2) [2].

1.1.2.5 Hétérogénéité du sol

Une des caractéristiques les plus constantes des sols naturels à l'échelle du terrain est la variabilité inhérente aux processus de formation des sols, aux dépôts, à leur évolution, qui entraîne une variabilité spatiale des propriétés hydrauliques qui contrôlent les flux et les transferts.

L'hétérogénéité traduit la superposition de couches d'épaisseur variable et dont les caractéristiques hydrodynamiques sont différentes [3]. L'hétérogénéité peut affecter le comportement des polluants en relation avec l'adsorption, le transport et la persistance. Lorsque le sol est enrichi par un polluant, sa concentration dans la phase liquide ne dépend pas seulement des constituants du sol, mais également de sa distribution spatiale [1].

1.1.3 Propriétés chimiques du sol

1.1.3.1 Capacité d'échange

C'est la principale propriété chimique qui caractérise le sol, par rapport à une roche mère. Elle exprime l'aptitude du sol à fixer de manière réversible des cations sur la surface des particules du sol chargée négativement. Cette capacité est étroitement liée au complexe argilo-humique. On parle aussi de capacité d'échange anionique où les anions sont fixés sur la surface cationique du sol, celle-là est reposée sur le types des anions qu'ils soient actifs (PO_4^{3-}) conduisant à la formation des liaisons covalentes (fortes) et donc irréversibles ou des anions dits inactifs comme SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- formant des liaisons électrostatiques faibles et réversibles [2].

1.1.3.2 pH

Le pH des sols exprime l'acidité ou l'alcalinité d'un sol. Les sols ont une propriété acide, neutre ou basique. Dans un sol, les ions H^+ se trouvent soit en solution (libre) ou fixés sur les particules solides, et on parle d'une acidité effective et titrable.

Le pH dépend aussi du complexe argileux humique. Des ions H^+ sont fixés sur le complexe. Ces ions H^+ fixés sont en équilibre avec les ions H^+ libre de la solution [11].

1.1.3.3 Pouvoir tampon

C'est une autre propriété des sols qui va déterminer leurs aptitudes à neutraliser l'acidité. Les carbonates constituent un premier système tampon. Les silicates qui contiennent des cations basiques échangeables (Ca^{2+} , Mg^+ , K^+ , Na^+) constituent eux aussi une réserve et une source de cations échangeables avec les protons qui s'oppose à l'acidification [2].

1.1.3.4 Conditions d'oxydo-réduction

Les conditions d'oxydo-réduction ont un rôle très important et détermine le comportement des éléments chimiques (fer, manganèse, chrome, soufre, azote), mais surtout le fonctionnement biologique (racines, micro-organismes) (présence ou absence d'oxygène). Les conditions d'oxydo-réduction des sols se définissent dans un diagramme E-pH où E mesure l'aptitude d'un milieu à fournir les électrons à un agent oxydant ou à retirer des électrons à un agent réducteur. (potentiel redox du sol).

Les sols sont placés dans un domaine d'oxydo-réduction qui se trouve limité par la stabilité de l'eau liquide [2].

1.1.4 Communauté vivante du sol

Les organismes du sol sont classés en fonction de leurs tailles en: macrofaune (>1000µm), mésofaune (1000-200µm) et en microfaune (<200µm) [11].

Les micro-organismes du sol sont principalement représentés par les bactéries, organismes unicellulaires (Eubactéries, *Chlamydo*bactéries et actinomycètes) avec un taux de reproduction très élevé allant jusqu'à 10^{15} individu.m⁻² [12]. Les champignons, considérés dans leur écrasante majorité comme parasites, vivent surtout dans les couches superficielles du sol [12]. Les algues, organismes photosynthétiques sont largement confinées à la surface supérieure du sol. Les algues bleu-vert régulent le cycle de l'azote dans le sol [12] et les protozoaires.

Le tableau (1.1) montre le nombre et le poids des micro-organismes du sol compté sur un bloc de sol de 1m² de surface et 30 cm de profondeur.

Tableau 1.1: Nombre des individus et poids total des micro-organismes dans un bloc de sol de 1m² de surface et 30 cm de profondeur [13].

Groupes	Nombre (individu.m ⁻²)	Poids total (g)
Bactéries	$10^{12} - 10^{15}$	50 – 500
Champignons	$10^{10} - 10^{12}$	100 - 1000
Algues	$10^6 - 10^{10}$	1 - 15

L'ensemble de ces groupes constitue plus de 90 % de la totalité de la biomasse du sol [12].

La composition minérale, la salinité, le pH, la disponibilité des nutriments, la charge organique, la température et l'humidité du sol définissent quelle niche écologique est disponible [12]. La densité des micro-organismes dans un profil du sol suit la même distribution que celle de la matière organique du sol. Elle diminue avec la profondeur [1] mais reste limitée dans les couches supérieures du sol [14]. Selon le diamètre des pores, les microagrégats entre 0,2 – 2,5 µm [1] formés par l'association des particules d'argiles

retiennent l'eau et les micro-organismes [12] de petites tailles (bactéries), les macroagrégats (25 – 100 µm) permet l'aération, la circulation de l'eau et la diffusion des composés solubles sont occupés par les autres micro-organismes [1].

1.2 Pollution du sol

1.2.1 Définition et origine

Il y a contamination lorsqu'une substance potentiellement dangereuse existe dans un sol, quelle que soit sa teneur (contaminant). Il y a pollution lorsque la substance qui est introduite dans le sol est potentiellement dangereuse, ou lorsqu'elle atteint les valeurs limites fixées par les normes (valeurs-guides). Le contaminant est alors un polluant [15].

Les polluants organiques des sols proviennent principalement de trois ensembles d'activités : industrielles (l'industrie pétrochimique, la fabrication des peintures, etc.), urbaines (le secteur du transport, la gestion et le traitement des déchets, etc.), et agricoles (utilisation des pesticides) [16].

1.3.2 Types de pollution

On distingue deux types de pollution du sol ; les pollutions ponctuelles (dépôt ou épandage de polluants sur une surface restreinte que l'on peut assimiler à une source) et les pollutions diffuses (épandage ou retombée de polluants sur une grande surface).

Pour chacun de ces types, on distingue deux origines de pollution [15] :

- Les pollutions accidentelles (déversement ou dépôt ponctuel de polluant), où une grande quantité de polluant est déversée dans un temps relativement court.
- Les pollutions chroniques (apport continu de contaminants par fuite, lessivage...), dont les effets cumulés peuvent être plus importants que ceux d'une pollution accidentelle.

1.3 Devenir des contaminants organiques dans le sol

Nous avons vu dans les parties précédentes les caractéristiques globales des sols qui sont responsables en partie du devenir des contaminants dans le sol et l'origine des polluants organiques. Dans cette partie nous définissons les principales propriétés physico-chimiques des contaminants organiques ainsi que les phénomènes majeurs qui dictent le devenir de tels polluants dans le sol.

1.3.1 Propriétés des contaminants organiques et leur comportement

La migration et le transport d'un contaminant organique est lié à la nature et la composition du milieu dans lequel le composé est en migration, mais également des propriétés physico-chimiques du contaminant lui-même.

Le tableau 1.3 résume les propriétés des contaminants et leur comportement.

Tableau 1.3 : Propriétés des contaminants organiques et leur comportement [17].

Propriétés du contaminant	Comportement
<p>Solubilité dans l'eau (mg.L^{-1}), fonction de la température et de la pression.</p> <p>Il s'agit de la masse maximale de produit qui peut se solubiliser dans un litre d'eau.</p>	<p>Si le composé n'est pas soluble, ou présent dans le milieu dans des concentrations supérieures à la solubilité, il flottera à la surface de la nappe ou se déposera sur le fond, selon sa densité.</p>
<p>Pression de vapeur, exprimée en Pa.</p> <p>La pression de vapeur du produit indique sa capacité à se volatiliser.</p>	<p>Pour une valeur supérieure à 133 Pa à 25 °C, le produit est relativement volatil (cas des solvants chlorés).</p>
<p>Constante de Henry, notée h ($\text{Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$)</p> <p>correspond au ratio des concentrations dans la phase gazeuse et la phase liquide. Elle influe à la fois sur la capacité d'un produit à se volatiliser et sur les phénomènes d'adsorption.</p>	<p>Les composés ayant une constante de Henry élevée passent facilement de la phase liquide à la phase vapeur. On considère que le produit est volatil pour des valeurs de h supérieures à 100 (soit $0,001 \text{ atm.m}^3.\text{mol}^{-1}$).</p> <p>Quand h est $<$ à 100, plus les phénomènes d'adsorption jouent un rôle.</p>
<p>Coefficient de partage octanol/eau (K_{ow}).</p> <p>Il permet d'apprécier l'hydrophobie de la substance et par conséquent son affinité pour la matrice solide. Cela conditionne les phénomènes d'adsorption, de migration, et de biodisponibilité de la substance.</p>	<p>En fonction des propriétés du milieu (contenu en carbone et minéraux argileux), celui-ci peut piéger le produit dans les niveaux riches en matières organiques.</p>
<p>Coefficient de distribution solide/eau (K_d).</p> <p>Il quantifie la répartition relative du composé entre une phase solide et l'eau.</p>	<p>Plus le coefficient K_d est élevé, plus le produit est adsorbé sur la phase solide.</p>

<p>Coefficient de partage eau/carbone organique (K_{oc}). Il correspond au K_d rapporté à la teneur en carbone organique du sol. Il quantifie la répartition relative du composé entre la matière organique et l'eau. Le K_{oc} est également relié au K_{ow}.</p>	<p>Plus le coefficient K_{oc} est élevé, plus le produit a une affinité pour la fraction organique du sol.</p>
---	---

1.3.2 Mécanismes régissant le devenir des contaminants organiques

1.3.2.1 Adsorption-désorption

Le processus de sorption sur un matériau poreux de type sol comprend l'adsorption (physisorption et chimisorption), l'absorption et l'échange d'ions.

L'adsorption englobe les processus par lesquels un soluté est lié à la surface du solide. Un cation peut être attiré vers une région proche d'une surface argilo minérale chargée négativement et s'y lier par des forces électrostatiques ; c'est la fixation par échange de cation.

La chimisorption apparaît quand le soluté est incorporé sur le sol par réaction chimique.

L'absorption intervient quand les particules poreuses de l'aquifère permettent au soluté, sa diffusion intra particulaire puis sa sorption sur les surfaces intérieures des particules [18].

L'adsorption est communément supposée comme le principal mécanisme d'interaction entre les phases solide et liquide [19].

Le processus par lequel un contaminant se distribue entre la phase solide et la phase liquide est appelé le partage [18].

In situ, si le processus d'adsorption est plus rapide par rapport à la vitesse d'écoulement de l'eau, la concentration adsorbée sur le sol atteindra un équilibre local et le processus peut être décrit graphiquement par une isotherme d'adsorption à l'équilibre [18]. Dans le cas inverse, où le soluté vis-à-vis de la surface solide sera dans un état de non équilibre local, il faudra utiliser un modèle de sorption cinétique décrivant cet état de non équilibre.

➤ **Hypothèse de l'équilibre local : isothermes d'adsorption à l'équilibre**

Les isothermes d'adsorption sont des représentations graphiques ou des modèles mathématiques des données à l'équilibre, à une température donnée, des concentrations du polluant en solution en fonction de la teneur en polluant adsorbée dans la fraction solide du sol. La modélisation de la réaction est donc fondée sur les lois de la forme $q = f(C)$ où q est la concentration massique du contaminant dans la phase solide à l'équilibre, et C la concentration du contaminant en phase liquide à l'équilibre.

Dans le cas le plus simple, la concentration dans le solide q est directement proportionnelle à la concentration en solution C à l'équilibre :

$$q = K_d C \quad (2)$$

q : masse de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de masse de sol [$M.M^{-1}$]

C : concentration du soluté en solution à l'équilibre avec la masse de soluté adsorbée sur le solide [$M.L^{-3}$].

K_d : coefficient de distribution ou de partage [$L^3.M^{-1}$].

L'isotherme linéaire n'est valable que lorsque les concentrations en substances dissoutes sont inférieures à la moitié de leur solubilité intrinsèque. C'est généralement le cas pour les aromatiques dissous provenant d'un produit pétrolier [18, 20].

Le coefficient de distribution d'un composé organique est lié à trois facteurs :

- Les caractéristiques de l'adsorbat (polarité, hydrophobicité, solubilité dans la phase aqueuses, taille des molécules)
- Les propriétés de la solution aqueuse (pH, force ionique)
- Les caractéristiques de l'adsorbant (surface spécifique, présence de la matière organique, nature argileuse des particules solides et taille des particules) [20, 21].

Par contre dans le cas de non linéarité, le coefficient K_d prend d'autres formes selon les isothermes établies, les plus fréquentes étant celles de Langmuir et Freundlich.

➤ **Modèle de Langmuir**

Pour un soluté donné, la quantité adsorbée q et la concentration en solution à l'équilibre sont reliés comme suit :

$$q = \frac{bQ_m C}{1 + bC} \quad (3)$$

L'eq.(3) peut s'écrire de la manière suivante :

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{bQ_m C} + \frac{1}{Q_m} \quad (4)$$

b et Q_m sont des constantes de Langmuir

Dans le modèle de Langmuir, Q_m est la quantité maximale de soluté adsorbée par le sol [$M.M^{-1}$].

L'isotherme de Langmuir décrit l'adsorption comme s'effectuant sur une surface homogène où tous les sites ont la même énergie d'adsorption et la quantité adsorbée couvre toute la monocouche.

Le modèle de Langmuir peut représenter l'adsorption de nombreux composés ioniques. Cependant, pour les composés non ioniques l'ajustement de l'isotherme selon ce modèle reste difficile du fait de l'hétérogénéité des surfaces des adsorbants qui est due à la nature complexe des sols [22].

➤ **Modèle de Freundlich**

Pour l'adsorption des polluants dans les sols supposés comme des surfaces hétérogènes, l'isotherme est décrite par la relation suivante :

$$q = K_f C^{n_f} \quad (5)$$

K_f et n_f sont les constantes de Freundlich.

La figure 1.3 schématise l'allure des trois types d'isotherme.

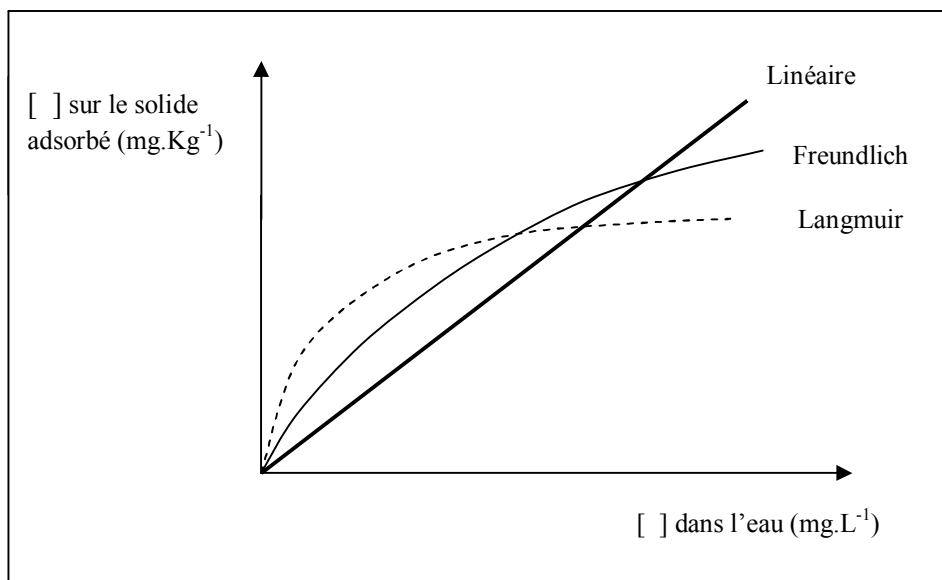


Figure 1.3: Courbe caractéristique des trois types d'adsorption [20].

- **Désorption**

La désorption des solutés dans le sol est très peu étudiée et les phénomènes mis en jeu ne sont pas bien connus [22].

Les isothermes de désorption sont généralement représentées par le modèle de Freundlich de la forme :

$$q_d = K_{fd} C^{n_{fd}} \quad (6)$$

Les résultats expérimentaux montrent une différence dans la relation $q = f(C)$ des composés désorbés par rapport à celle des composés adsorbés. Cette différence est due à un phénomène appelé « hystérésis ». Elle est observée par plusieurs auteurs, dont on cite : Calvet et al [23], Felsot et al [24] et Moreale et al [25].

Hornsby et Davidson [26] ont proposé la formule suivante pour décrire la relation entre l'adsorption et la désorption dans le cas de l'hystérésis :

$$K_{fd} = (K_{fa})^{n_{fa}/n_{fd}} (q_{\max})^{(1-n_{fa}/n_{fd})} \quad (7)$$

Cette formule montre que l'allure des isothermes de désorption dépend des quantités de soluté adsorbées avant la désorption (q_{\max}).

➤ **Hypothèse de non équilibre : Modèles cinétiques**

Les considérations d'un non équilibre sont mis en évidence dans l'adsorption en batch de divers solutés [27].

• **Modèle chimique**

Le modèle de non équilibre chimique est supposé être le résultat de la cinétique d'adsorption à la surface du solide. L'adsorbant est supposé avoir deux classes de sites, où la réaction d'adsorption est instantanée pour l'une (Eq.8) et lente pour l'autre (Eq.9). Le modèle à deux compartiments a été développé par Selim, (1976) [18, 27]:

$$\frac{\partial S_I}{\partial t} = FK_d \frac{\partial C}{\partial t} \quad (8)$$

$$\frac{\partial S_{II}}{\partial t} = \alpha^* [(1-F)K_d C - S_{II}] \quad (9)$$

Avec :

S_I : concentration adsorbée [M.M⁻¹] sur les sites à cinétique instantané.

S_{II} : concentration adsorbée [M.M⁻¹] sur les sites à cinétique limitée.

F : fraction de soluté pour laquelle l'adsorption est instantanée.

C : concentration en phase aqueuse [M.L⁻³].

α^* : coefficient d'adsorption du premier ordre [T⁻¹].

• **Modèle physique**

Avec ce modèle, le processus d'adsorption à l'interface adsorbat-adsorbant est supposé instantané : c'est la vitesse de transport qui contrôle la cinétique d'adsorption. Le concept sur lequel repose ce modèle est basé sur l'existence de deux régions différentes de l'eau du sol (une région mobile et une région immobile se situe dans la microporosité intra particulaire et le film d'eau à la surface des particules) [28]. Le plus souvent ce processus est décrit par la loi de Fick et implique plusieurs mécanismes : (1) transport par convection-dispersion vers le film d'eau ; (2) transport par diffusion à travers le film et (3) diffusion intra particulaire. Généralement c'est la diffusion intra particulaire qui se révèle être l'étape limitante, les autres pouvant être le plus souvent négligées. La description du mécanisme à

l'échelle de la particule considérée sphérique est alors décrite par la deuxième loi de Fick en coordonnées sphériques [18] :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_a \left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right] \quad (10)$$

Avec :

r: distance par rapport au centre de la particule [L].

D_a : coefficient de diffusion apparent [$L^2.T^{-1}$].

C : concentration dans la phase aqueuse immobile [$M.L^{-3}$].

Dans le cas des composés organiques hydrophobes (COH), peu soluble dans l'eau, leur adsorption est réalisée plutôt sur des surfaces contenant un pourcentage minimal de carbone organique (f_{oc}) que sur des surfaces purement minérales. Le processus d'adsorption des COH pourrait être interprété comme le partage de ces composés entre la phase organique et la phase aqueuse, telle que la distribution du composé dans un système bi-phasique liquide (octanol/eau, K_{ow}). Dans ces conditions la sorption pourrait être décrite par un simple coefficient de partage K_{oc} [29, 30]:

$$K_{oc} = K_{oc}(K_{ow}) = K_{oc}(s) = \frac{K_d}{f_{oc}} \quad (11)$$

L'équation (11) n'est applicable que pour les COH avec un pourcentage de carbone organique $f_{oc} > 1\%$ [32, 20]. Yong et al [32] ont déduit que l'adsorption des COH avec un $f_{oc} < 1\%$ se réalise principalement sur les surfaces minérales du sol.

Les composés à coefficient de partage (K_{ow}) élevé sont adsorbés en grande quantité dans le sol et ne sont pas entraînés avec l'eau en profondeur [33].

L'adsorption des COH est ainsi liée à leurs solubilités dans l'eau. En effet, Bakul et al, [34] ont constaté que les composés les plus solubles ont une capacité d'adsorption moins importante dans le sol.

➤ *Adsorption du phénol dans le sol*

Dans le sol, le phénol est facilement adsorbé aux argiles, telles la montmorillonite, la kaolinite et l'illite; ce taux d'adsorption étant influencé par le type d'argile et la capacité

d'adsorption [35, 36]. L'adsorption réduit le taux de biodégradation de phénol dans les sols, quoique la sorption sur les surfaces argileuses soit réversible [37, 38]. Le phénol a de faibles valeurs de K_{oc} et K_{ow} comparées, à d'autres dérivés mono-substitués du benzène. La valeur de K_{oc} du phénol est $28,8 \text{ L.kg}^{-1}$ [39]; on s'attend donc à ce que l'adsorption aux matières organiques soit faible [40]. Scott et *al*, [41] et Howard [42] ont observé une faible adsorption et une grande mobilité du phénol dans un sol acide. Bakul et *al* [34] ont montré que la force ionique n'affecte pas la capacité d'adsorption du phénol.

Comme le phénol est soluble dans l'eau et modérément volatile, il est très mobile dans les sols [43]. Par conséquent, le phénol peut être lessivé facilement des sols et contaminer les nappes phréatiques.

1.3.2.2 Dissolution

La dissolution est le transfert d'un composé de la phase solide ou gazeuse vers la phase liquide [11].

La solubilité d'un composé chimique dans la phase aqueuse est communément définie comme la quantité maximale de composé par unité de volume dans la phase aqueuse, lorsque la solution est en équilibre avec le composé pur à une température et une pression données (25°C , 1 atm). On parle alors d'une solution saturée (C_{sat}) [18]. La solubilité dépend dans le sol ; de la nature des composés et aux propriétés physiques du milieu telles que la température, la pression, le pH et le potentiel rédox (Eh). La dissolution induit une mobilité des contaminants [18].

Ainsi la solubilité augmente avec la polarité des composés, c'est-à-dire quand leur poids moléculaire diminue [43], les composés les plus polaires étant ceux porteurs des groupements fonctionnelles : $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{CO}-$, et $-\text{NO}_2$ [44]. La matière organique dissoute (MOD) du sol joue un rôle très important dans le mécanisme de dissolution. En effet, la combinaison de la MOD avec les composés organiques hydrophobes (COH) dans la solution du sol provoque une augmentation de la solubilité des COH ce qui entraîne leur mobilité dans le sol [45].

➤ *Dissolution du phénol*

En solution, le phénol réagit comme un acide faible. En raison de son pK_a élevé (9,99), le phénol ne devrait pas se dissocier dans l'environnement à des $\text{pH} < 9$. Howard [42]

suggère que le phénol peut exister dans un état partiellement dissocié dans l'eau et dans les sols humides.

1.3.2.3 Volatilisation dans l'atmosphère

La volatilisation des composés chimiques dans le milieu poreux est définie comme étant le transfert depuis les phases solides ou liquide vers la phase gazeuse de l'atmosphère. Chaque composé chimique est caractérisé par une pression de vapeur saturante ou une densité de vapeur, et c'est le facteur clé qui contrôle la dispersion des ces composés dans l'atmosphère du sol. Les facteurs environnementaux qui affectent sa valeur sont : la température, l'adsorption, la solubilité dans l'eau et l'humidité du sol [1].

- **La température**

La température augmente la valeur de la pression de vapeur.

- **L'adsorption**

Bien que l'adsorption soit liée aux caractéristiques des constituants du sol, le passage d'une partie de gaz sur les couches de sol diminue sa valeur.

- **La solubilité dans l'eau**

L'augmentation de la concentration de la solution du sol fait augmenter la densité de vapeur selon la loi d'Henry :

$$d = HC \tag{12}$$

Où :

d : densité de vapeur du polluant.

H est la constante d'Henry ($\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$).

C est la concentration du polluant dans l'eau [$\text{M}\cdot\text{L}^3$].

- **L'humidité du sol**

L'augmentation de l'humidité diminue la quantité de gaz adsorbée et par conséquent augmente le taux de volatilisation.

Pour un mélange de composés chimiques, Woodrow et *al.* [46] estiment que l'évaporation d'un composé i du mélange (W_i) suit une cinétique d'ordre un :

$$W_i = W_L^0 \exp(-k_i t) \tag{13}$$

où : k_i est la constante d'évaporation du composé i .

Lors de la volatilisation des contaminants, leur concentration dans le milieu poreux diminue, alors qu'une partie de vapeur migre jusqu'à la nappe phréatique [1].

➤ **Volatilisation du phénol**

Le phénol a une pression de vapeur modérée de 28,7 kPa à 20 °C et une constante de la loi d'Henry de $4,56 \cdot 10^{-7} \text{ atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$. Par conséquent, la volatilisation à partir des sols de surface devrait être rapide [47]. Dans l'atmosphère, le phénol existe principalement en phase vapeur [48]. La demi-vie estimée dans l'air varie généralement entre 4 et 5 h [47], mais des valeurs de 2,28 h à 22,8 h ont été rapportées dans la littérature scientifique [49].

1.3.2.4 Processus d'oxydation chimique

L'auto oxydation des hydrocarbures en phase liquide par l'oxygène moléculaire conduit à des produits oxygénés du type alcools, cétones et acides.

Dans l'environnement, c'est surtout la photodégradation qui peut concourir à la transformation des hydrocarbures exposés à la lumière solaire dont le rayonnement ultra violet excite certaines molécules [20, 50].

En outre, les radiations UV génèrent la formation des radicaux hydroxylés fortement réactifs qui attaquent et détruisent les polluants organiques [51, 52].

Un exemple courant de l'oxydation photochimique dans l'atmosphère et celui de Méthyl *tert*-butyléther (MTBE). C'est un produit volatil connu par un taux de biodégradation très faible dans les sols et aquifères et dont la partie transférée à l'atmosphère peut être détruite par oxydation photochimique [53].

➤ **Photodégradation du phénol**

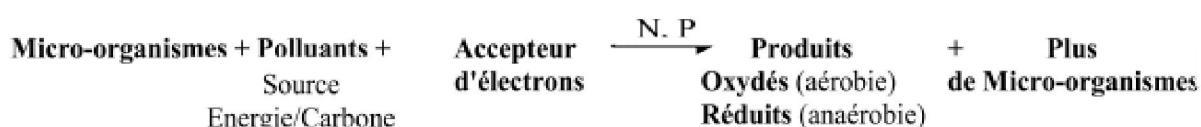
Le phénol absorbe la lumière à des longueurs d'onde de 270 à 330 nm et peut donc être sujet à la photodégradation [47]. On a observé une réduction de 32,5% de la concentration initiale de phénol pour une radiation de longueur d'onde de 290 nm [54]. Chunde et *al.* [55] ont obtenu un rendement de 99% pendant 80 min lors de la photolyse d'une solution phénolique à une concentration $1,06 \times 10^{-4} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Howard et *al.* [50] ont mesuré une demi-vie de photolyse atmosphérique variant entre 46 et 173 h. Les produits de la transformation photochimique atmosphérique du phénol comprennent les dihydroxybenzènes, les nitrophénols et plusieurs sous produits provenant du clivage de l'anneau aromatique [47].

1.3.2.5 Biodégradation

La biodégradation est un aspect capital du devenir d'un polluant. Dans le cas des hydrocarbures volatils, la partie transférée à l'atmosphère peut être détruite par oxydation photochimique. Pour une très large part cependant, et notamment dans les sols et aquifères, c'est la biodégradation qui en assure l'élimination totale [53].

Vu la complexité des phénomènes de biodégradation, trois niveaux d'information sont imposés pour évaluer la biodégradation d'un polluant : la biodégradabilité intrinsèque du polluant, les capacités dégradatives locales des microflore du milieu considéré et les paramètres environnementaux propres à ce milieu [53].

L'équation ci-dessous résume le processus de dégradation biologique [56] :



La biodégradation des composés organiques dépend de leur structure chimique, leur concentration, de leur toxicité et de leur accessibilité à la flore microbienne. Elle est également fonction de facteurs environnementaux intrinsèques tels: les accepteurs d'électrons (O_2 , NO_3^- , etc) [53, 57], le pH (un intervalle entre 4 et 9 avec un optimum de 7 légèrement alcalin) [20, 58], l'humidité (un pourcentage minimal de 2%) [59, 60], la température (généralement des températures allant de 10 à 60 °C sont favorables avec un optimum situé entre 25 et 35°C) [61, 20] et les nutriments (le carbone, l'azote et le phosphore) [20].

Le potentiel de biodégradation permet de classer les composés en composés dégradables, persistants et récalcitrants [56].

Dans le cas des hydrocarbures, la biodégradation des molécules à faibles poids moléculaires est plus facile que les grosses molécules et la vitesse de dégradation dépend du degré de ramification [56].

La cinétique de transformations des polluants dans le sol est basée généralement sur l'équation de Monod [20, 27]:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{X \cdot \mu_{\max} S}{(K_c + S)} \quad (14)$$

dans laquelle : S : concentration de substrat ; t : temps ; X : concentration totale en micro-organismes ; μ_{\max} : vitesse maximale de consommation de substrat par unité de masse de micro-organismes ; K_c : constante de demi-saturation en substrat.

Si : $S \ll K_c$, la réaction est sensiblement du premier ordre, $X\mu_{\max}/K_c$ étant la constante de vitesse, la vitesse décroissant proportionnellement avec la concentration.

Si $S \gg K_c$, la réaction est d'ordre 0, la vitesse est constante.

Il faut tenir compte du fait que la difficulté principale avec l'utilisation de la cinétique de Monod est de connaître ou d'estimer les paramètres d'équations. C'est pourquoi de nombreux modèles de simulation de la biodégradabilité en milieu naturel utilisent une cinétique du premier ordre [20].

Haldane a introduit dans l'équation de Monod un terme d'inhibition dû à la concentration du substrat. L'équation (14) devient alors [27]:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{X \cdot \mu_{\max} S}{K_c + S + (S^2 / Ki)} \quad (15)$$

Ki représente la constante d'inhibition [M.L⁻³].

➤ **Biodégradation du phénol**

Le phénol a tendance à se biodégrader rapidement dans l'environnement (c-à-d. entre 2 à 5 j) [62, 42]. Dans le sol, les microorganismes aérobies autant qu'anaérobies peuvent utiliser le phénol comme substrat de croissance, bien que la décomposition en conditions aérobies soit plus rapide [41, 42]. La minéralisation complète du phénol pour produire le dioxyde de carbone (en conditions aérobies) ou le dioxyde de carbone et le méthane (en conditions anaérobies) survient lorsque les conditions environnementales sont propices [42, 63, 64, 65, 66]. Les produits intermédiaires du processus de biotransformation comprennent le benzoate, le catéchol, le cis-cis-muconate, le β -kétoadipate, le succinate et l'acétate [67, 68, 69]. On croit que les bactéries du genre *Pseudomonas* (par exemple, *Pseudomonas putida*) ont un rôle majeur à jouer dans la dégradation de phénol dans les sols et les sédiments [70, 71, 38]. Il a été démontré que d'autres genres comme *Achromobacter*, *Azotobacter*, *Arthobacter*, *Bacillus*, *Brevibacterium*, *Clostridium*, *Flavobacterium*, *Micrococcus* et *Sarcina* dégradent aussi le phénol activement [71, 72].

Haider *et al.*[73] ont étudié la biodégradation dans le sol du phénol marqué au ^{14}C . Après 3 jours, 1, 2, 5 et 10 semaines, les taux de minéralisation étaient respectivement de 45,5%, 48%, 52 %, 60 % et 65 %.

Une minéralisation incomplète dans les sols a été trouvée au cours d'autres expériences. Scow *et al.* [74] ont mesuré moins de 50% de minéralisation dans le sol. Les auteurs ont conclu que cela était peut être le résultat de l'adsorption de la substance testée.

Atsushi *et al* [75] ont étudié la biodégradation du phénol et quelques phénols alkylés sous des conditions aérobies et anaérobies. Ils ont trouvé que le phénol et les alkyles phénols sont très bien dégradés en aérobiose au bout d'un certain temps (plusieurs jours). En conditions anaérobies, seuls le phénol, le p-crésol et le 4-n-propylphenol sont dégradés dans les sols qui contiennent une basse concentration en nitrate et enoxydes de fer, alors que les alkyles phénols sont mal dégradés. L'étude a ainsi montré que le taux de biodégradation est inversement proportionnel à la fraction du carbone organique, tandis que les autres paramètres des sols n'ont aucune influence (pH, humidité).

1.3.2.6 Convection

Le transport par advection est le processus par lequel les contaminants dissous sont transportés par l'écoulement de l'eau. La quantité de soluté transportée est fonction de sa concentration et de la quantité d'eau s'écoulant. La vitesse d'écoulement de l'eau dans un milieu saturé est en relation avec la porosité de la matrice solide qui participe réellement à l'écoulement des eaux souterraines [18, 76] ; elle est donnée par :

$$v_w = -\frac{K}{\varepsilon} \cdot \frac{dh}{dl} \quad (16)$$

v_w : vitesse linéaire moyenne (L.T^{-1})

ε : la porosité

K : la conductivité hydraulique ou vitesse de Darcy (L.T^{-1})

$\frac{dh}{dl}$ est le gradient hydraulique (L.L^{-1})

L'équation monodimensionnelle par convection est :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v_w \frac{\partial C}{\partial x} \quad (17)$$

1.3.2.7 Dispersion hydrodynamique

La dispersion hydrodynamique est un phénomène par lequel une substance migre dans le sol. En se déplaçant, l'espèce chimique se dilue (effet du mélange) et s'étale pour occuper un volume plus grand avec une concentration relativement décroissante (effet de dilution).

Cette propagation est provoquée, d'une part, par le déplacement des molécules sous l'effet de la diffusion moléculaire et d'autre part, par la dispersion cinématique.

La dispersion hydrodynamique est fonction de la nature du sol et des caractéristiques du transport de soluté [77].

Mesuré en $L^2.T^{-1}$, le coefficient de dispersion hydrodynamique ou longitudinale D_{ax} combine l'effet de la dispersion et de la diffusion moléculaire. Il se calcule comme suit [78]:

$$D_{ax} = v_w \alpha + \frac{D_L}{\varepsilon} \quad (18)$$

α et D_L sont respectivement la dispersivité du milieu poreux (L) et le coefficient moléculaire de diffusion du contaminant ($L.T^{-1}$)

➤ *Diffusion moléculaire*

Phénomène physico-chimique qui tend à rendre homogène la distribution spatiale du soluté jusqu'à une concentration uniforme par diffusion vers la zone moins concentrée (dans un hypothétique cas où le fluide serait au repos) [18]. Son influence ne devient importante que dans les cas d'écoulements lents ($<10^{-14} \text{ m.s}^{-1}$) [77].

➤ *La dispersion cinématique*

La dispersion cinématique est fonction du coefficient de tortuosité de la voie d'écoulement des eaux dans un milieu poreux. Elle survient lorsque les substances particulaires empêchent les eaux souterraines et les contaminants dissous de s'écouler en ligne droite. En général, de telles conditions poussent le panache de pollution à s'étendre en direction parallèle ou perpendiculaire à la voie d'acheminement des eaux souterraines [77].

L'expression du changement de concentration incluant la dispersion hydrodynamique est donnée par la relation suivante [18, 78] :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (19)$$

1.3 Modélisation du transport des contaminants organiques dans le sol

Les processus de transport dans les sols, ont lieu principalement dans la phase liquide, par le réseau poreux partiellement rempli d'eau. En effet, quand les solutés entrent dans le sol, la plupart d'entre eux sont transportés par l'eau avec un mouvement convectif. Cependant, le transport peut également être affecté par d'autres processus de natures chimique, biologique et physique.

L'équation globale de transport convectif-dispersif avec adsorption en milieu poreux homogène et saturé est donné pour un écoulement unidirectionnel selon l'axe z de la manière suivante [18, 78, 79] :

$$\frac{\partial C}{\partial t} - \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v_w \frac{\partial C}{\partial z} \quad (20)$$

Avec :

ρ_p : Masse volumique du solide (ρ_s) par unité de liquide continue ($M.L^{-3}$).

$$\rho_p = \rho_s \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} = cte \quad (21)$$

Dans le cas de l'adsorption linéaire (capacité d'adsorption est très faible) donnée par l'éq.(2), on définit un facteur de retardement R qui représente le rapport entre les vitesses des espèces adsorbées et celles non adsorbées [80] :

$$R = 1 + \frac{K_d \cdot \rho_a}{\varepsilon} \quad (22)$$

R : facteur de retardement (sans dimension)

ρ_a : masse volumique apparente de la matrice solide ($M.L^{-3}$).

$$\rho_a = \rho_s (1 - \varepsilon) \quad (23)$$

La vitesse différée du transport est donnée par la relation suivante :

$$v_c = \frac{v_w}{R} \quad (24)$$

v_c est la vitesse différée du transport ($L.T^{-1}$).

En remplaçant les équations (2), (22) et (23) dans l'équation (20), l'équation du transport devient:

$$R \cdot \frac{\partial C}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v_w \frac{\partial C}{\partial z} \quad (25)$$

En divisant l'équation (25) par R on obtient :

$$v_c \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} = D^* \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (26)$$

où: $D^* (= D_{ax}/R)$ est le coefficient de diffusion retardé ($L^2.T^{-1}$).

L'éq. (26) admet une solution analytique avec spécification des conditions initiales et aux limites. Pour un déversement continu du contaminant au point $x=0$, la solution analytique de l'eq.(26) est valable [81, 82] :

$$\frac{C}{C_0} = 0,5 \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{L - v_c t}{2\sqrt{D^* t}} \right) + \exp \left(\frac{v_c L}{D^*} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{L + v_c t}{2\sqrt{D^* t}} \right) \right] \quad (27)$$

L est la longueur du chemin de transport ou la hauteur de colonne.

Fetter [82] décrit dans le cas de composés organiques hydrophobes le transport monodimensionnel par un ensemble d'équations regroupant les phénomènes d'advection-dispersion, adsorption et dégradation (physico-chimique et biologique) sous la forme:

$$R \cdot \frac{\partial C}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v_w \frac{\partial C}{\partial z} - \lambda C \quad (28)$$

Avec

$$\lambda = \lambda_{aq} + \lambda_s \frac{\rho_a K_d}{\varepsilon} \quad (29)$$

où : λ_{aq} et λ_s sont respectivement les constantes de dégradation de 1^{er} ordre en phase aqueuse, solide, et λ la constante de dégradation 1^{er} ordre global.

La solution de l'équation (28) est [83] :

$$C(z,t) = \left(\frac{C_0}{2} \right) \left\{ \exp \left\{ \left(\frac{z}{2\alpha} \right) \left[1 - \sqrt{1 + \frac{4\lambda\alpha}{v_w}} \right] \right\} \operatorname{erfc} \left(\frac{z - v_c t \sqrt{1 + 4\lambda\alpha/v_w}}{2\sqrt{\alpha v_c t}} \right) \right. \\ \left. + \exp \left\{ \left(\frac{z}{2\alpha} \right) \left[1 + \sqrt{1 + \frac{4\lambda\alpha}{v_w}} \right] \right\} \operatorname{erfc} \left(\frac{x + v_c t \sqrt{1 + 4\lambda\alpha/v_w}}{2\sqrt{\alpha v_c t}} \right) \right\} \quad (30)$$

CHAPITRE 2: DESCRIPTION DE L'INSTALLATION EXPERIMENTALE ET METHODOLOGIE DE MESURES

Ce travail consiste à étudier la migration du phénol dans un système comportant plusieurs colonnes de sol de différentes hauteurs. Nous décrirons dans ce chapitre l'installation expérimentale ainsi que les protocoles et les techniques d'analyses suivies.

2.1 Description de l'installation expérimentale

Le dispositif expérimental comporte six colonnes en plexiglas verticales d'un diamètre intérieur de 6,4 cm et des hauteurs de 5, 10, 15, 20, 35 et 50 cm et un bac rectangulaire dont les dimensions sont 99×30×30 cm. Des prises de prélèvement d'un diamètre de 0.9 cm sont situées sur la même génératrice et à des hauteurs bien définies (2,5, 7,5, 12,5, 17,5, 22,5, 27,5, 32,5, 37,5, 42,5, 47,5) pour chaque colonne comme le montrent les **figures 2.1 et 2.2**.

La partie basse des colonnes est dotée de brides démontables sur lesquelles se placent des grilles métalliques et filtres permettant de soutenir le poids de sol dans les colonnes et d'éviter l'entraînement des particules par l'eau. Le système est placé sur un support permettant de travailler en toute sécurité.

L'eau circule dans le bac à débit constant (charge constante). A cet effet, pour maintenir la circulation de l'eau à débit constant dans le bac, un jerrican d'une capacité de 60 litres est muni d'un régulateur de débits et alimenté par une pompe à partir d'un bassin réservoir d'une capacité de 345 litres.

Le phénol est préalablement mélangé avec de l'eau dans un réservoir dont le volume utile ($V=280$ L) à une concentration de 100 mg.L^{-1} . L'étude de la percolation de l'eau et de la solution phénolique se fait à charge constante (hauteur de la solution au dessus de la couche du sol).

L'écoulement de l'eau dans le bac s'effectue en continu et en système fermé et la solution dans le bac est recyclée dans le réservoir afin de compenser la diminution du volume du réservoir et cela surtout durant la nuit et le week-end.

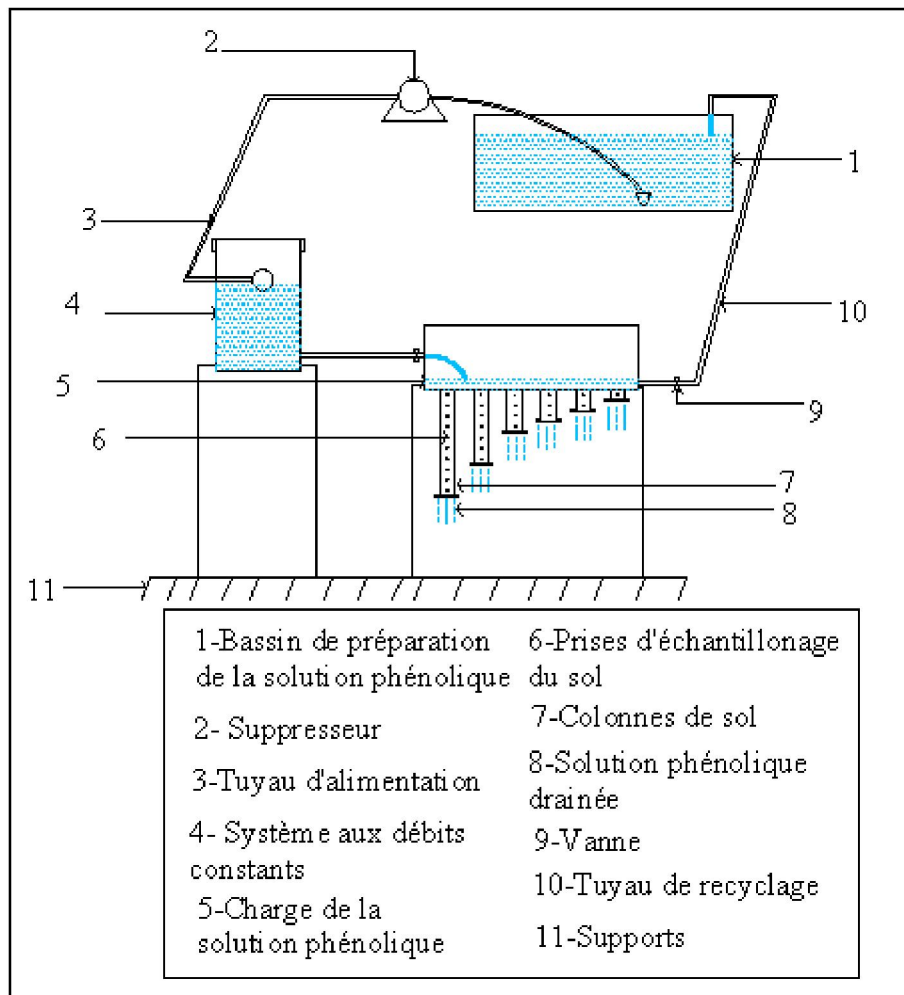


Fig.2.1: Schéma de l'installation expérimentale.

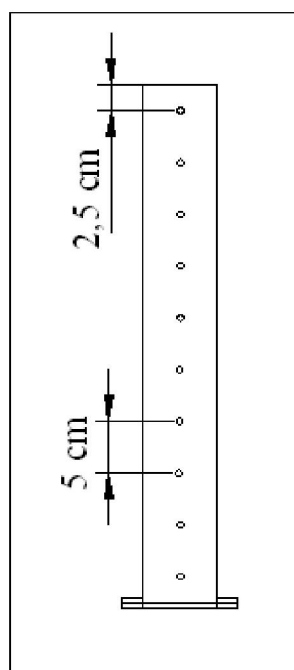


Fig.2.2 : schéma agrandi d'une colonne de sol.

2.2 Méthodes

2.2.1 *Caractéristique physico-chimiques et biologique des sols*

Les sols utilisés dans les essais proviennent de prélèvements effectués dans la plage de Bordj El Kiffan et l'Ecole Nationale Polytechnique. Le prélèvement des sols a été fait selon la norme AFNOR X31100. Au niveau du laboratoire, le sol a été étalé à l'air libre pendant quelques heures pour être ensuite tamisé avec un tamis de 2 mm afin d'éviter tout problème d'hétérogénéité. L'étude a porté sur deux sols. un sol 1 correspond à celui prélevé à Bord El Kiffan et un sol 2 qui résulte du mélange équimassique des sols prélevés à Bordj El Kiffan et l'école nationale polytechnique.

2.2.1.1 Analyse granulométrique

Le but de l'analyse granulométrique est la détermination de la répartition des grains en fonction de leurs diamètres. Les résultats obtenus sont reportés graphiquement et permettent d'obtenir la courbe granulométrique du sol étudié.

Les particules ayant un diamètre supérieur à 80 μ m sont identifiées par tamisage selon la norme (NFP 94 056) tandis que celles inférieure à 80 μ m sont déterminées par sédimentation selon la norme (NFP 94 057).

La méthode par tamisage consiste à séparer les grains d'une masse connue au moyen d'une série de tamis et à peser successivement le refus cumulé sur chaque tamis.

La méthode par sédimentation repose sur la loi de Stokes qui donne une relation entre le diamètre des grains et leurs vitesses de sédimentation. Dans ce procédé les particules inférieures à 80 μ m séparées du reste du sol par tamisage sont mises en suspension dans l'eau additionnée d'un défloculant (l'hexa-méta phosphate de sodium). Les particules sédimentent à différentes vitesses en relation avec leur taille. Au moyen d'un densimètre est mesurée l'évolution dans le temps de la masse volumique de la solution et la profondeur d'immersion de l'appareil. La distribution pondérale de la taille des particules est calculée à partir de ces données. Les résultats de l'analyse granulométriques sont présentés en annexe (1).

La classe texturale des sols est souvent déduite à partir du triangle granulométrique présenté sur la **figure 2.3**.

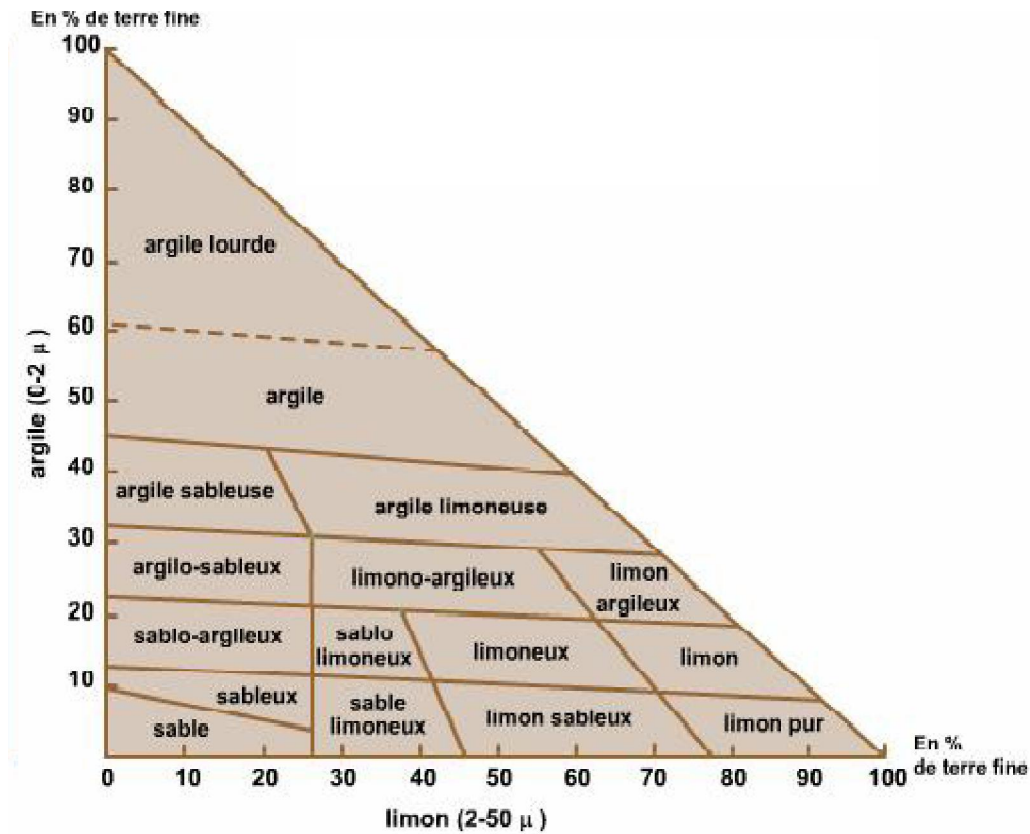


Fig. 2.3 : Triangle textural [18].

➤ *Diamètre moyen des particules*

La granulométrie de sol a été déterminée par tamisage d'une masse m_i . Le diamètre des particules a été calculé à partir des résultats d'analyse granulométrique, effectué sur deux échantillons du sol.

Le diamètre des particules est donné par la formule suivante :

$$D_p = \frac{\sum_i (m_i)}{\sum_i \frac{m_i}{D_i}} = \frac{\sum_i X_i}{\sum_i \frac{X_i}{D_i}} \quad (31)$$

X_i : La fraction massique du solide recueilli dans le tamis (i).

D_i : Diamètre moyen des deux tamis consécutifs.

$$D_i = \frac{D_{(i-1)} + D_i}{2} \quad (32)$$

2.2.1.2 Mesure de la porosité

La mesure de la porosité consiste à déterminer le volume des vides interparticulaires par une méthode dite de pycnomètre (éprouvette de 10mL) basée sur le remplissage des ces vides avec de l'eau. Les détails de cette méthode sont reportés dans l'annexe (2).

Dans la pratique, la porosité se calcule à partir des mesures de densité réelle d_r et de densité apparente d_a du matériau par la relation:

$$\varepsilon = \frac{d_r - d_a}{d_r} = 1 - \frac{d_a}{d_r} \quad (33)$$

➤ *Densité réelle ou masse volumique réelle*

Elle est définie comme le quotient de la masse sèche de l'échantillon par le volume occupé par la matière solide y compris les vides contenus dans les grains (volume réel). La mesure de d_r est réalisée au moyen d'un pycnomètre (la même méthode que celle décrite précédemment pour la mesure de la porosité) selon la norme NF T 51 – 063.

➤ *Détermination de la densité apparente sèche*

La densité apparente est le rapport entre la masse de sol contenue dans récipient cylindrique de volume connu et son volume apparent.

$$d_a = \frac{m_s}{V_a} \quad (34)$$

2.2.1.3 Perméabilité

La perméabilité est la facilité avec laquelle un milieu poreux se laisse traverser par un fluide donné et est exprimée par la loi de Darcy établie expérimentalement en 1856. L'appareil utilisé est un perméamètre à charge constante et le calcul de la perméabilité est donné par la relation de Darcy :

$$Q = K \times S \times \frac{Z}{H} \quad (35)$$

Q : le débit récupéré a la sortie ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).

K : perméabilité à saturation ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$).

S : surface de la colonne (m^2).

Z : différence de hauteur entre le niveau d'eau en amont et en aval (m).

H : hauteur de la colonne du sol (m).

La perméabilité est mesurée selon la norme (NF P 94-512-11). La colonne munie d'un filtre au fond est remplie de sol comme le montre la **figure 2.4**.

L'eau circulant à travers le tuyau à une charge fixe traverse la couche de sol et est récupéré par une éprouvette graduée. Après établissement du régime d'écoulement, on mesure le débit de percolation et on calcul la perméabilité.

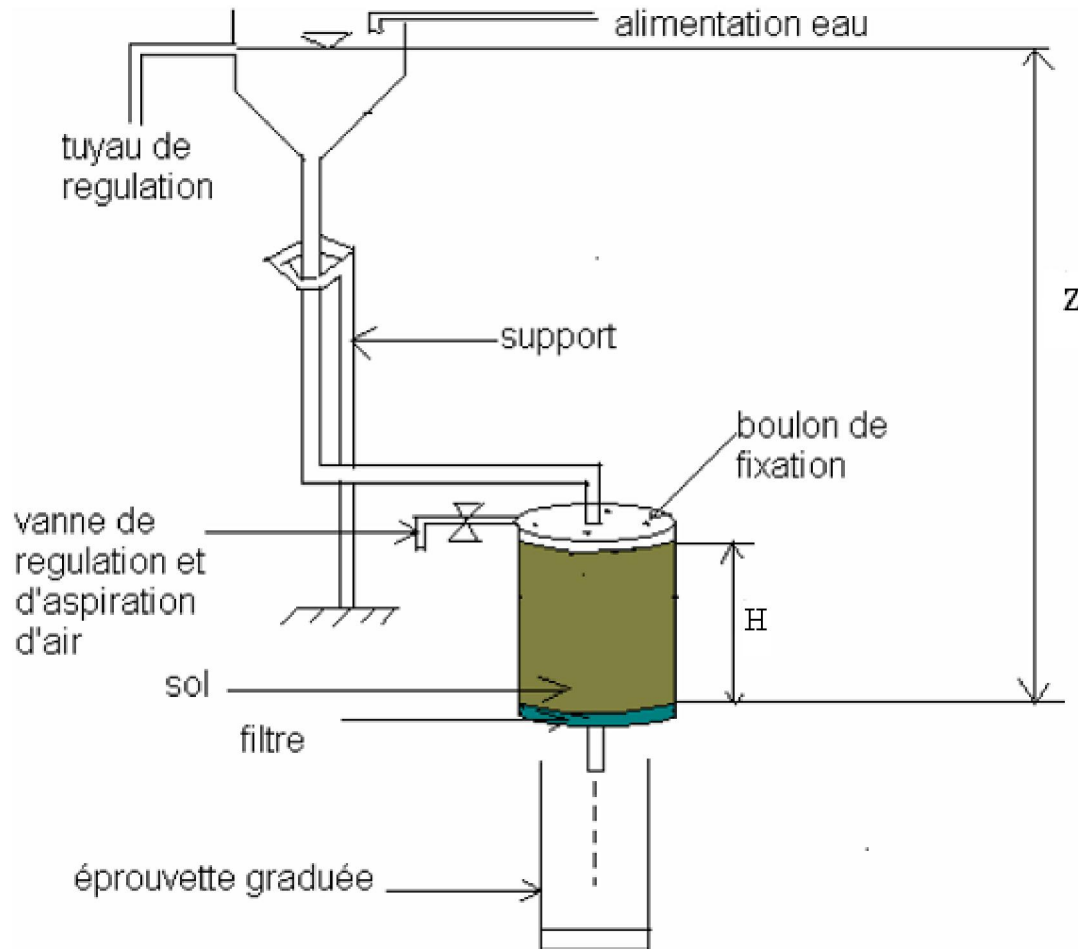


Fig.2.4 : Schéma du perméamètre à charge constante.

2.2.1.4 Potentiel hydrogène pH

Le pH des sols est déterminé selon la norme (NF X 31 103). On ajoute 50 mL d'eau distillée à un échantillon de 5 g de sol. Après une agitation du mélange pendant une demi-heure, on effectue la lecture à l'aide d'un pH-mètre.

2.2.1.5 Humidité

L'humidité est déterminée selon la norme (NF X 31-102). Son principe repose sur un séchage à l'étuve de 105°C d'une masse donnée de l'échantillon jusqu'à une masse constante. L'humidité exprimée en pourcentage est égale à:

$$Hu(\%) = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100 \quad (36)$$

où :

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 (%) (g eau/ g de matière humide).

2.2.1.6 Matière organique

La matière organique est déterminée à partir de la norme (NF X 31 071).

L'échantillon du sol sec (après étuvage pendant une heure à la température de 105°C) est introduit dans un four à 550°C pendant vingt minutes. La matière organique est déterminée comme suit :

$$MO(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_0} \cdot 100 \quad (37)$$

où :

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

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

m_2 : masse de la prise d'essai après calcination (g) ;

MO : taux de la matière organique (%).

La détermination du carbone organique est déduite à partir du dosage de la matière organique et on estime que le taux de carbone organique est 58% de la matière organique [10] :

$$CO(\%) = 0,58 MO \quad (38)$$

2.2.1.7 Dosage des nutriments

L'extraction des nutriments du sol est réalisée en introduisant une masse de 10 g de sol dans une fiole à laquelle on ajout 100 mL de l'eau distillée. Le mélange est agité pendant une heure. La solution du sol est ensuite centrifugée pendant 15 min à une vitesse maximale de 3500 rpm puis filtrée sur un papier filtre WATHMAN 0,45 µm. Le surnagent est ensuite analysé.

Les différents principes des réactions de dosage des nutriments sont donnés comme suit (Annexe 3) :

➤ **Nitrites**

Selon les normes **ISO 677-NF EN 26777**, la diazotation de l' amino-4-benzènesulfonamide par les nitrites en milieu acide et sa copulation avec le dichlorure de N-(naphtyl-1) diamino-1,2 éthane donne un complexe coloré pourpre susceptible d'un dosage spectrophotométrique à une longueur d'onde de 543 nm.

➤ **Nitrates**

Selon la norme **ISO 7890-3 et NFT90-045**, en présence de salicylate de sodium, les nitrates donnent du paranitrosoulylate de sodium de couleur jaune susceptible d'un dosage colorimétrique à une longueur d'onde de 400 nm.

➤ **Azote ammoniacal**

Selon la norme (NF 90-015), en présence d'hydroxyde de potassium ou de sodium, il se produit une réaction entre les ions NH_4^+ et le réactif de Nessler (iodo-mercure de potassium alcalin) avec formation d'un composé de coloration variant du rouge au brun analysée par une méthode colorométrique à une longueur d'onde de 420 nm. L'ajout dans le milieu réactionnel de tartrate double de sodium et de potassium a pour rôle d'éviter la formation d'un trouble dû à l'interférence du calcium et du magnésium présents dans l'eau.

➤ **Phosphore**

Selon la norme **NF EN 1189**, en milieu acide et en présence de molybdate d'ammonium, les ortho phosphates donnent un complexe phosphomolybdique qui, réduit par l'acide ascorbique, développe une coloration bleue susceptible d'un dosage spectrophotométrique à une longueur d'onde de 880 nm. Le développement de la

coloration est accéléré par l'utilisation d'un catalyseur, le tartrate double d'ammonium et de potassium.

2.2.1.8 Caractéristiques biologiques du sol

La détermination des caractéristiques biologiques du sol repose sur un isolement et un dénombrement des souches autochtones du sol.

Pour isoler et dénombrer les bactéries dans le sol, c'est la méthode de dilutions et ensemencement sur des boîtes de pétri qui est utilisée.

➤ **Méthode en profondeur**

Un échantillon de 1 g de sol est mis dans un tube à essai contenant 10 ml d'eau physiologique stérile. Le contenu est agité à l'aide d'un vortex, ensuite on récupère le lixiviat (solution mère).

On prend des tubes à essai contenant chacun 9 mL d'eau physiologique, de la solution mère et à l'aide d'une micropipette on prélève 1 ml que l'on injecte dans le premier tube d'eau physiologique pour obtenir une dilution de 10^{-1} . On prélève encore 1 mL qu'on injecte dans un second tube pour obtenir une dilution de 10^{-2} , et ainsi de suite jusqu'à la dilution voulue.

En milieu stérile, devant un bec bunsen, on prélève 1 ml de chaque dilution à l'aide d'une micropipette stérile. On verse ensuite de la gélose nutritive. Après incubation de 24 à 48 heures à une température de 37°C , les colonies développées sont dénombrées.

2.2.2 Analyses du phénol

2.2.2.1 Phénol

Le phénol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) est un solide cristallin de couleur qui varie entre le blanc et le rose pâle [84]. C'est un composé hydroxy-aromatique appartenant au groupe des phénols monohydriques nonchlorés. Les synonymes du phénol incluent l'acide carbolique, l'hydroxybenzène, l'oxybenzène, l'acide phénique, l'hydroxyde de phényle, l'acide phénylique et l'hydrate de phényle [40].

Le phénol est principalement utilisé en synthèse organique [85]. il est utilisé comme anesthésique, antiseptique et désinfectant général [86].

La présence de phénol dans l'environnement provient principalement des eaux résiduaires et des flux d'air rejetés lors de la production, de la transformation ou de l'utilisation du phénol [85].

- **Propriétés physico-chimiques**

Le phénol a une masse molaire de $94,11 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, une température d'ébullition de $181,7 \text{ }^\circ\text{C}$, une masse volumique à $20 \text{ }^\circ\text{C}$: $1,072 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Un coefficient de partage octanol/eau $\log K_{ow}$ de 1,46, une pression de vapeur de $54,4 \text{ Pa}$ (à $25 \text{ }^\circ\text{C}$), et une solubilité dans l'eau de $85\,700 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (à $25 \text{ }^\circ\text{C}$), une constante d'Henry de $4,56\cdot 10^{-2}$ à 20°C ($\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$) et un coefficient de partage eau/carbone organique K_{oc} de $28,8 \text{ L}\cdot\text{Kg}^{-1}$ [85, 86, 88].

Le phénol est soluble dans les solvants organiques et les hydroxydes alcalins [88].

Le phénol est considéré comme composé polaire faiblement hydrophobe [19].

- **Toxicité du phénol**

Chez l'homme, le phénol est rapidement absorbé par toutes les voies d'exposition [85].

Le phénol est ensuite rapidement distribué dans tous les tissus. Les organes cibles sont le cerveau et les reins [89]. Le phénol est essentiellement éliminé par voie urinaire [85].

Dans le cas d'une toxicité aiguë, le contact cutané par le phénol conduit à l'apparition de maux de tête, faiblesse musculaire, troubles de la vision, respiration rapide et irrégulière [85, 90]. L'ingestion accidentelle du phénol mène à des troubles neurologiques, cardio-vasculaires et une cytolysse hépatique [85].

Des études réalisées en milieu professionnel rapportent des cas d'intoxication chronique qui se caractérisent par des troubles digestifs (vomissements, difficulté à avaler, ptyalisme, diarrhées), des troubles nerveux (vertiges, maux de tête) et des troubles cutanés (érythèmes, eczémas). Ces symptômes sont connus sous le nom de marasme phénique. Dans le cas sévère, on note une atteinte hépatique et rénale [85, 90].

2.2.2.2 Dosage du phénol

Le dosage du phénol se fait par une méthode spectrale dans le domaine de l'Ultraviolet et du Visible.

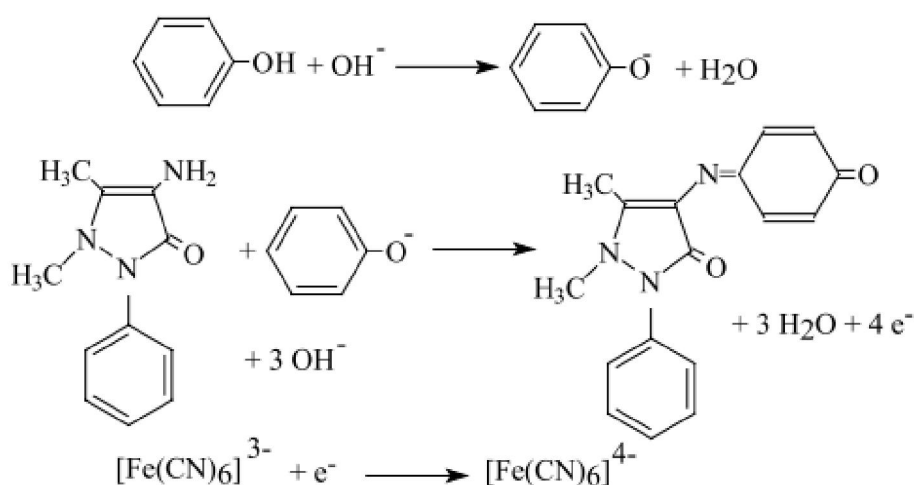
Dans le cas où les analyses ne peuvent être faites immédiatement, les échantillons seraient conservés dans des flacons en verre, acidifiés avec l'acide sulfurique H_2SO_4 à un pH inférieure à 2 selon la norme ISO-5667-3 et maintenus à une température de 4°C .

- **Analyse du phénol dans l'eau**

Le suivi de l'évolution de la concentration du phénol dans l'eau est effectué par analyse de l'absorbance des solutions à une longueur d'onde $\lambda_{\max}=270$ nm déterminé à partir d'un balayage de la longueur d'onde entre 200 et 400 nm [91]. Le détail de la méthode est donné en annexe 4.

- **Dosage du phénol par la méthode du 4-amino antipyrène**

Pour éviter les interférences liées à la production de métabolites qui absorbent dans la même longueur d'onde que le phénol dans le domaine de l'ultraviolet et par conséquent, qui augmente sa concentration dans les colonnes de sol et à la sortie, nous avons procédé à un dosage du phénol par une méthode colorimétrique basée sur la condensation en milieu basique de l'ion phénate sur le 4-amino antipyrine en présence d'un oxydant (ferricyanure de potassium) [92].



Le protocole expérimental (Annexe 5) consiste à préparer une gamme de dilutions de la solution de phénol allant de 0 à 5 mg.L⁻¹ pour un volume de solution de 100 mL. Pour chaque dilution on ajoute les volumes suivants: 5 mL de la solution tampon à pH égal 9,5, 1 mL de la solution du 4 amino-antipyrène et 2 mL de ferricyanure de potassium. On mesure ensuite la densité optique (D.O.) à une longueur d'onde λ de 510 nm. Pour la solution inconnue du phénol, on suit le même protocole d'analyse. Cette méthode a une limite de détection du phénol de 5 mg.L⁻¹. Des dilutions de la solution inconnue de phénol sont nécessaires pour rester dans cet intervalle de concentration.

- ***Dosage du phénol dans le sol***

Le dosage du phénol dans le sol suit le même protocole que celui du phénol dans l'eau après extraction du phénol de la matrice du sol.

Nous avons adopté une méthode assez simple citée par George et *al.* [94] qui consiste à extraire 1g de sol contaminé par le phénol auquel on ajoute 1mL d'eau distillée utilisée comme solvant dans un tube à essai de 15mL. Le mélange est agité au vortex pendant une minute (un temps jugé suffisant pour atteindre l'équilibre), puis centrifugé pendant 15 min à une vitesse de rotation maximale de 4500 rpm. Le surnageant récupéré est analysé par la méthode du 4-amino antipyrène présentée précédemment.

2.2.2.3 Détermination de la capacité d'adsorption du sol en phénol

Pour déterminer la capacité maximale d'adsorption du sol en phénol, on procède à une étude cinétique pour avoir le temps d'équilibre entre le sol et le phénol puis on réalise des expériences en batch qui en permettent la détermination de cette capacité. Pour les deux essais, le sol est stérilisé avec une solution de dichlorure de mercure $HgCl_2$ à une concentration de $52,08 \text{ mg.Kg}^{-1}$.

- ***Etude de la cinétique d'adsorption du phénol dans le sol***

Une masse de sol stérile de 3 g est introduite dans des erlenmeyers dans laquelle on ajoute un volume de 30 mL d'une solution de phénol d'une concentration $C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$. Les suspensions sol-solution de phénol sont bouchées hermétiquement pour éviter les déperditions du phénol par volatilisation et laissées à des intervalles de temps réguliers et différents (5, 10, 20, 40, 60, 120 min, etc.) tout en opérant une agitation du mélange à une vitesse modérée (250 rpm). Pour chaque erlenmeyer, lorsque le temps de réaction est atteint, la solution de phénol est séparée du sol par centrifugation à une vitesse maximale de 3500 rpm puis par filtration sur un papier filtre WATHMAN $0,45 \mu\text{m}$ [28]. Le surnageant est analysé en phénol par la méthode spectro-photométrique ultra-violet. La quantité du phénol adsorbée sur les sols pour chaque temps de réaction est déterminée par la relation suivante :

$$q = (C_0 - C) \frac{V}{m} \quad (39)$$

où :

C_0 est la concentration initiale de la solution phénolique (mg.L^{-1})

C : concentration finale (mg.L^{-1})

q : concentration du phénol adsorbée sur le sol (mg.Kg^{-1})

m : masse de sol introduite (Kg)

V : volume de la prise d'essai (L)

- ***Expérience en batch***

On prépare une série de solutions de phénol aux concentrations suivantes: 100, 80, 60, 40 et 20 mg.L^{-1}). Un volume de 30 mL des solutions de phénol préparées est introduit dans des erlenmeyers contenant chacun 3 g de sol stérile. Les suspensions sont agitées pendant un temps t (temps d'équilibre déterminé à partir de l'étude cinétique). A la fin de l'essai, on suit les mêmes étapes décrites précédemment dans l'étude cinétique pour analyser le phénol. La capacité d'adsorption est déterminée soit par une isotherme linéaire, isotherme de Langmuir ou Freundlich.

CHAPITRE 3 : RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

La contamination des sols par des polluants organiques tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les polychlorures de biphenyl (PCB), les phénols, ...constitue une menace potentielle pour les ressources en eaux. En effet, en raison de l'utilisation massive de ces composés dans les processus industriels et l'agriculture, ces produits peuvent également se trouver dans les eaux souterraines [19].

Le devenir des polluants dans le sol est influencé entre autre par la nature du milieu souterrain (zone non saturée). L'infiltration du polluant véhiculé par l'eau sous l'effet de la pesanteur, selon une composante essentiellement verticale dépend de plusieurs paramètres dont la perméabilité, la porosité, la capacité d'adsorption ou de rétention du sol et l'activité biologique du milieu souterrain.

Dans ce cadre, nous avons simulé la pollution diffuse d'un cours d'eau par le phénol, un produit soluble dans l'eau et facile à analyser.

Dans un premier temps, nous avons identifié les caractéristiques physico-chimiques et biologiques des sols. Ensuite, nous avons étudié l'aspect physique de la percolation de l'eau à travers des colonnes de sol.

L'étape suivante consiste à simuler la pollution diffuse d'un cours d'eau en envoyant une solution de phénol à une concentration C_0 de 100 mg.L⁻¹ dans le bac rectangulaire. Nous étudierons la migration du phénol dans le sol pour différentes conditions opératoires à partir de l'évolution de la teneur du phénol dans l'eau interstitielle à partir des percolats récupérés à différentes profondeurs.

Enfin, nous nous intéresserons à la biodégradation du phénol dans le sol.

3.1 Caractéristiques des sols étudiés

L'analyse granulométrique du sol 1 prélevé au voisinage d'une bouche d'égout à *Bordj El Kiffan* a mis en évidence une texture sableuse (92,4%). Dans le cas du sol 2 issu du mélange équimassique du sol 1 et d'un sol prélevé au niveau de l'ENP, l'analyse granulométrique a mis en évidence un sol sablo-argileux (55,72% de sable).

Le tableau 3.1 rapporte les caractéristiques physico-chimiques des deux sols.

Tableau 3.1 : Caractéristiques physico-chimiques et biologiques des sols étudiés.

Paramètres	Sol 1	Sol 2
% du sable	92,41	55,72
% du limon	5,14	25,08
% de l'argile	2,45	18,96
Diamètre des particules D _p (mm)	0,12	0,02
D ₆₀ (mm)	0,3743	0,2243
D ₁₀ (mm)	0,1083	0,0011
Coefficient d'uniformité Cu (D ₆₀ /D ₁₀)	3,45	203,91
pH	8,2	7,9
Masse volumique (g.cm ⁻³)	2,55	2,11
Porosité (%)	40	34
Perméabilité (m.s ⁻¹)	14.10 ⁻⁵	4.10 ⁻⁵
Humidité (%)	0,86	2,52
Matière organique (%)	2,34	7,31
Carbone organique (%)	1,37	4,25
Azote ammoniacal NH ₄ ⁺ (mg.Kg ⁻¹)	0,5274	10,0780
Azote nitrique NO ₃ ⁻ (mg.Kg ⁻¹)	17,7600	15,7490
Azote nitreux NO ₂ ⁻ (mg.Kg ⁻¹)	0,0312	0,0119
Ortophosphate PO ₄ ³⁻ (mg.Kg ⁻¹)	0,9086	1,7948
Nombre des colonies (UFC/g de sol)	1,5E+4	5,4559E+7

La figure 3.1 présente les courbes granulométriques des deux sols étudiés.

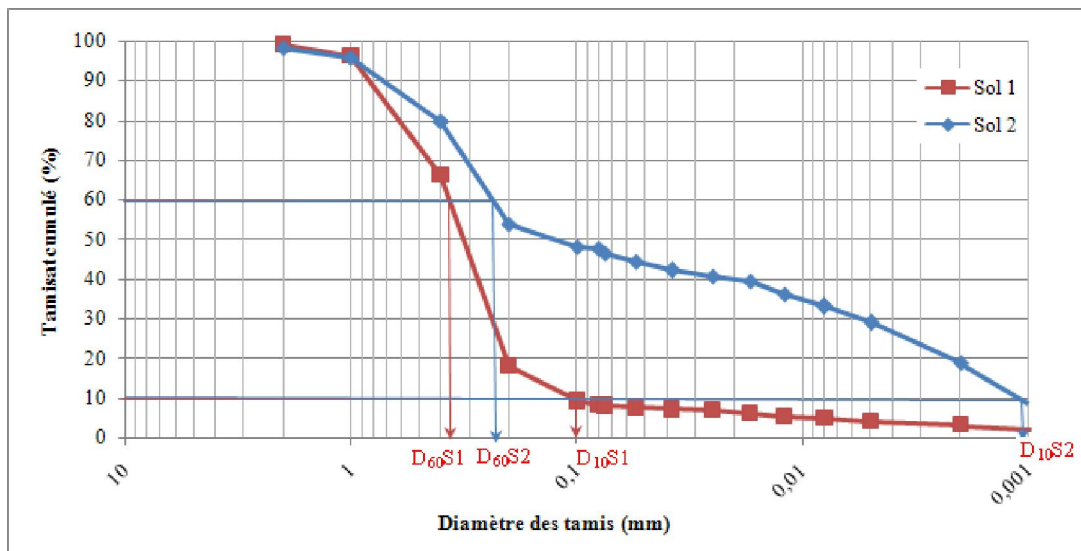


Fig. 3.1: Courbes granulométriques des deux sols étudiés.

Il ressort des caractéristiques physico-chimiques et biologiques des sols étudiés que :

- Les coefficients de Hazen ou d'uniformité (C_u) sont supérieurs à 2 pour les deux sols et mettent en évidence une granulométrie non homogène. L'étalement est plus grand dans le cas du sol 2 [94]. D'autre part, on trouve que plus de 50% du poids de grains ont des diamètres supérieurs à $80\mu\text{m}$ (91% et 52% respectivement pour le sol 1 et le sol 2) ce qui confère aux deux types de sols un caractère grenu (pas fin) [8].
- Le sol 1 et le sol 2 sont relativement basiques. Le domaine optimal de pH qui favorise la biodégradation se situant entre 6 et 8 [20], il s'ensuit que les deux sols peuvent être sujets à une activité bactérienne importante (surtout le sol 2).
- Les sols 1 et 2 permettent une bonne infiltration. Les valeurs de la perméabilité obtenues pour les deux sols sont situées dans l'intervalle de perméabilité des sables ($2 \cdot 10^{-4} - 10^{-6}$) [95] bien que le sol 1 soit plus perméable. De ce fait, les deux sols sont vulnérables à la pollution et le risque de contamination des eaux souterraines augmente.
- Le pourcentage d'humidité est plus faible dans le sol 1 que dans le sol 2. Bien que les deux sols aient été soumis aux mêmes conditions d'échantillonnage

(étalés à l'air libre durant deux jours). La faible capacité de rétention de l'eau du sol 1 serait due au faible pourcentage en argile.

- Les deux types de sols ont un taux de matière organique inférieur à 10 % ; les sols sont alors dits minéraux [8], bien que le sol 1 soit le plus pauvre. Une tendance confirmée par le dénombrement de la microflore totale sur gélose nutritive (10^4 UFC/g de sol pour le sable) et est caractéristique des sols les plus pauvres en microflore. De même, le pourcentage du carbone organique f_{oc} est supérieur à 1% pour les deux sols. On s'attend donc que l'adsorption des composés organiques hydrophobes sur la matière organique du sol soit importante, surtout dans le cas du sol 2 [27, 28, 29].

3.2 Etude de la percolation de l'eau seule

3.2.1 Mise en place des colonnes

Avant de remplir les colonnes, les masses introduites sont calculées à partir du taux de compaction proposé (c.-à-d. à une porosité donnée). La masse de matériau à mettre en place dans les colonnes est toujours divisée en parts égales, qui passent dans un entonnoir avant de tomber dans les colonnes. Après la mise en place de chaque part dans les colonnes et selon la compacité proposée, le matériau est compacté avec un petit pied dameur. Ce dernier est toujours lâché le même nombre de fois d'une hauteur fixée constante au dessus du matériau. Nous signalons toutefois la difficulté rencontrée pour assurer la même compacité dans les colonnes de sols.

3.2.2 Percolation de l'eau sur sols secs et saturés

Les colonnes sont remplies avec le sol étudié, de telle manière que la porosité initiale soit similaire et constante dans les différentes colonnes. L'eau est ensuite envoyée dans le bac (cour d'eau) à débit constant ($\Delta H=4, 8, 12$ cm). Il s'agit de noter le temps de percolation de l'eau dans le sol sec dans les différentes colonnes pour une charge d'eau donnée.

Le transfert des polluants dans le sol de cours d'eau est étroitement lié à la nature du sol et du sous sols, aux conditions hydrologiques (crues, étiage), aux propriétés physico-chimiques et à la concentration des polluants mais également des matières en suspensions et matières organiques que véhicule le cours d'eau.

Nous nous intéresserons dans une première partie à l'influence de la charge d'eau et du taux de compaction sur l'écoulement de l'eau dans le sol sec.

3.2.2.1 Sols secs

Dans ces essais, on aurait souhaité étudier la percolation de l'eau sur les sols secs stériles et non stériles mais malheureusement on a pu stériliser seulement le sol 1 (sable).

➤ Sol 1

Le sol 1(sable) est stérilisé à l'étuve pendant deux jours successifs à une température de 105°C [57].

La figure 3.2 montre l'évolution du temps de percolation en fonction de la hauteur des colonnes pour trois charges d'eaux différentes.

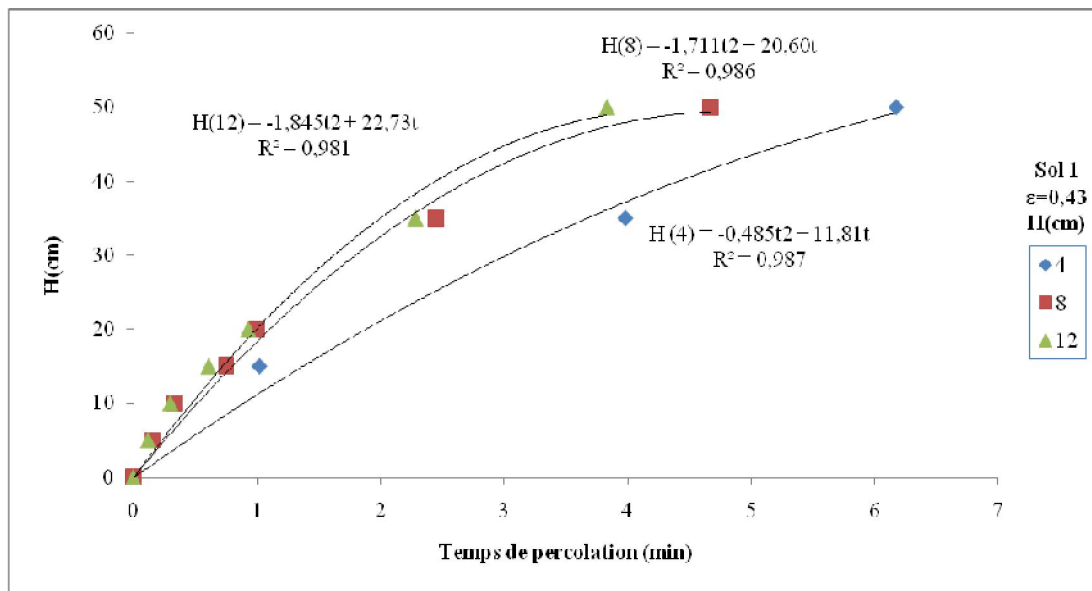


Fig. 3.2: Evolution du temps de percolation en fonction de la hauteur des colonnes pour trois charges d'eaux différentes.

Il ressort de la figure 3.2, que plus la charge d'eau est importante, plus le temps de percolation est faible, il passe de la valeur de 6,17 min pour ΔH de 4cm à une valeur de 3,83 min pour ΔH de 12cm. La percolation de l'eau dans les colonnes de sol sec s'effectue suivant un écoulement piston (tranches parallèles).

Ceci est le résultat de la pression d'eau exercée sur les colonnes de sol. La vitesse de percolation dans un sol sec où les pores sont vides dépend de la pression de l'eau gravitaire qui est plus grande pour des charges d'eaux plus élevées. D'autre part, le temps de percolation dans les couches superficielles (5-20 cm) est plus faible que dans les couches profondes et semble indépendante de la pression exercée.

Ceci est probablement dû à un phénomène de compactage du sol. La percolation de l'eau dans les couches superficielles génère une charge supplémentaire à l'origine du déplacement des particules du sol les plus fines, d'un réagencement des particules de sol et par conséquent une perméabilité plus faible qui affecte la vitesse de percolation. Enfin, on remarque bien que l'allure des courbes n'est pas vraiment linéaire mais plutôt **polynomiale** du fait également de l'hétérogénéité du sol ($Cu > 2$).

Nous avons procédé à un autre essai qui consiste à étudier les vitesses de déplacement du front de mouillage dans le sol. Pour cela nous avons noté le temps de déplacement à des profondeurs bien définies (5, 10, 15, 20, 35, 50 cm) pour les colonnes de sol.

La figure 3.3 présente l'évolution du temps de déplacement du front de mouillage pour trois colonnes de hauteurs différentes à une charge d'eau $\Delta H = 4$ cm.

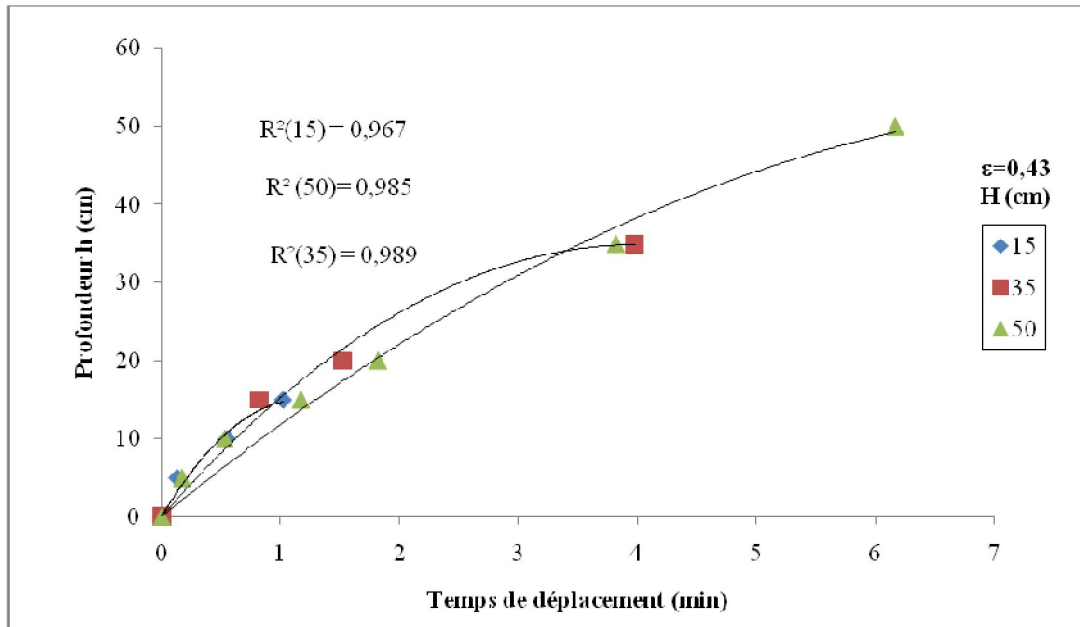


Fig. 3.3 : Evolution du temps de déplacement du front de mouillage pour trois colonnes de hauteurs différentes à une charge d'eau $\Delta H=4\text{cm}$.

La figure 3.4 montre l'évolution du temps de déplacement du front de mouillage pour cinq colonnes de hauteurs différentes à une charge d'eau $\Delta H=8\text{cm}$.

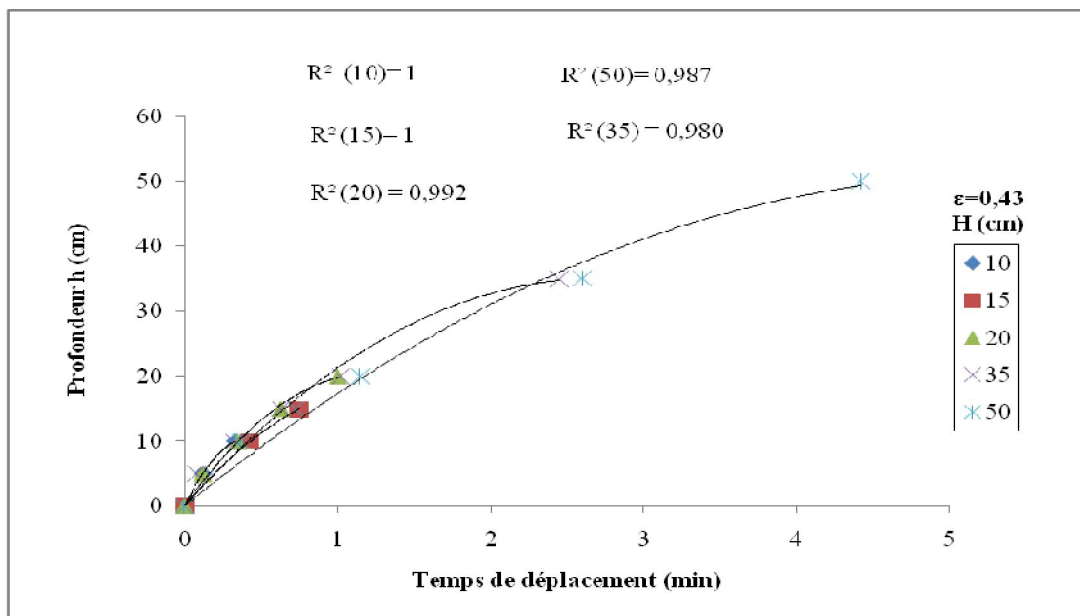


Fig. 3.4 : Evolution du temps de déplacement du front de mouillage pour cinq colonnes de hauteurs différentes à une charge d'eau $\Delta H=8\text{cm}$.

La figure 3.5 montre l'évolution du temps de déplacement du front de mouillage pour cinq colonnes de hauteurs différentes à une charge d'eau $\Delta H=12\text{cm}$.

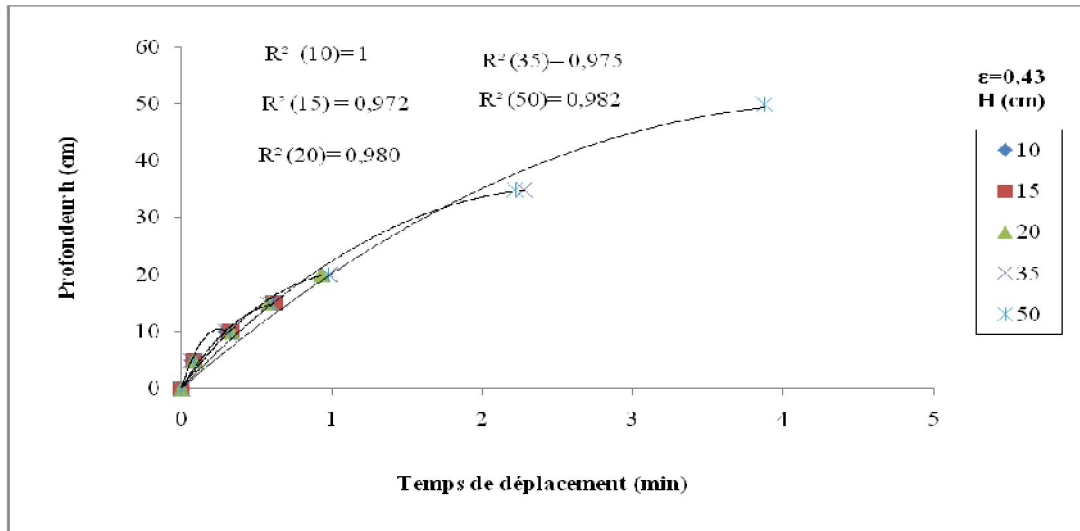


Fig. 3.5 : Evolution du temps de déplacement du front de mouillage pour cinq colonnes de hauteurs différentes à une charge d'eau $\Delta H=12\text{cm}$.

D'après ces figures, on remarque que le temps de déplacement du front de mouillage est relativement faible pour les faibles profondeurs puis augmente d'une façon significative pour les grandes profondeurs. D'autre part, le calcul la vitesse de déplacement du front de mouillage pour chaque profondeur (vitesse=Profondeur/temps de déplacement) montre que celle-ci diminue en profondeur.

Cette diminution est peut être due au gradient de compactage au sein d'une colonne. Les couches de sol les plus profondes sont exposées aux poids des couches sus-jacentes ce qui crée ce gradient et qui s'accroît avec l'augmentation de la hauteur de sol.

Nous avons calculé à partir des vitesses de percolation les conductivités hydrauliques à une charge d'eau ΔH de 4cm selon la loi de Darcy (Equation 35):

$$K = \frac{Q \times H}{S \times Z}$$

Avec:

$$Q = v \times S_i \tag{40}$$

$$Z = \Delta H + H \tag{41}$$

Q en ($\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$), S_i étant la section interstitielle des pores (cm^2).

$$S_i = S \times \varepsilon \quad (42)$$

S est la section des colonnes (cm²), ε est la porosité du milieu poreux, v la vitesse de percolation à la sortie des colonnes (cm.min⁻¹).

Les valeurs de la conductivité hydraulique K sont portées dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2 : évolution de la conductivité hydraulique dans les colonnes du sol 1 à une charge d'eau ΔH de 4cm.

H (cm)	15	35	50
v (cm.min ⁻¹)	14,75	8,79	8,10
K (cm.min ⁻¹)	4,99	3,39	3,23

Il apparaît que les conductivités hydrauliques pour une charge d'eau constante sont plus importantes lorsque les hauteurs de colonnes sont faibles. La conductivité hydraulique diminue avec la profondeur du sol, alors que sous l'effet de la gravité et d'une charge constante, l'infiltration de l'eau dans un milieu de conductivité hydraulique et de porosité donnée devrait se faire à vitesse constante.

La variation de vitesse pour une charge d'eau ΔH de 4cm entre deux colonnes (H=50cm et H=15cm) est de l'ordre de 35%.

Cette variation pourrait être expliquée par les hétérogénéités survenues dans les colonnes de sol dues à un réagencement des particules de sol et une modification du taux de compaction ($C_u > 2$) générés par la circulation du liquide.

Par ailleurs, le tassement du sol effectué pour le remplissage des colonnes avec une porosité uniforme de 0,43 ne peut être vérifié.

Nous avons reconduit le même essai que précédemment avec un taux de compaction plus grand. Les figures 3.6 et 3.7 illustrent les temps de percolation et de déplacement du front de mouillage pour deux compacités différentes.

La figure 3.6 schématise l'évolution du temps de percolation en fonction de la hauteur des colonnes pour deux compacités différentes.

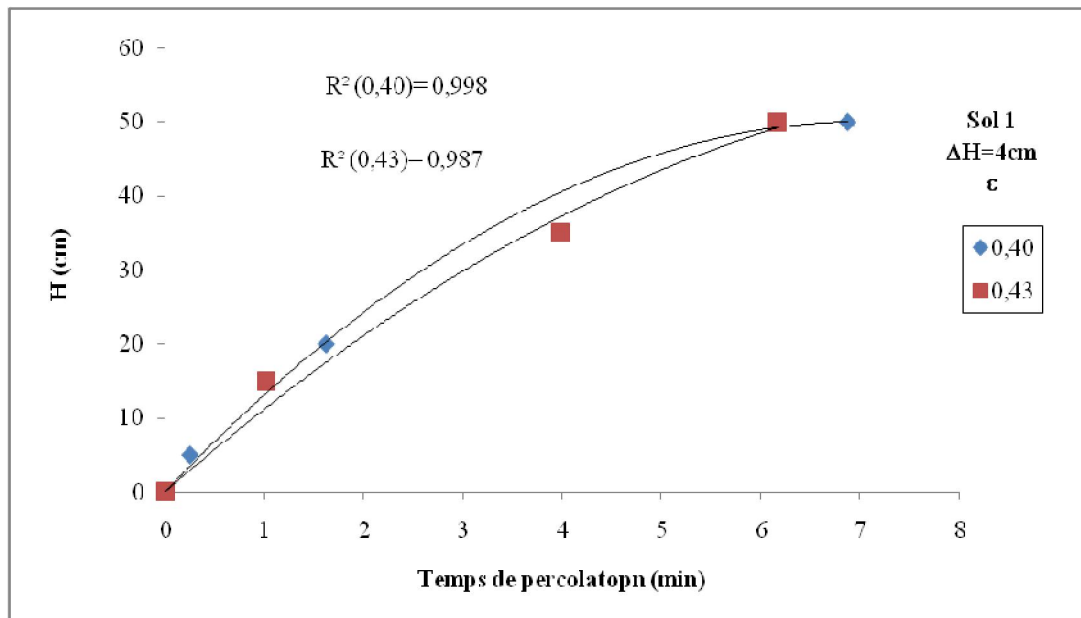


Fig. 3.6: Evolution du temps de percolation en fonction de la hauteur des colonnes pour deux compacités différentes.

Le tracé du temps de percolation pour deux porosités différentes dans le cas du sol 1(sable) met en évidence que l'évolution du temps de percolation suit le même profil, plus important dans les couches profondes comparées aux couches superficielles.

Nous signalons que dans le cas de porosités supérieures à 0,40, le remplissage des colonnes ne nécessite pas une forte énergie de compactage, ce qui maintient la structure dans un état un peu similaire pour les deux cas. Ces résultats confirment le réagencement de particules et les différences de taux de compaction du sol au sein d'une même colonne.

La figure 3.7 montre l'évolution du temps de déplacement du front de mouillage pour deux (02) colonnes de hauteurs différentes à une charge d'eau $\Delta H=4\text{cm}$.

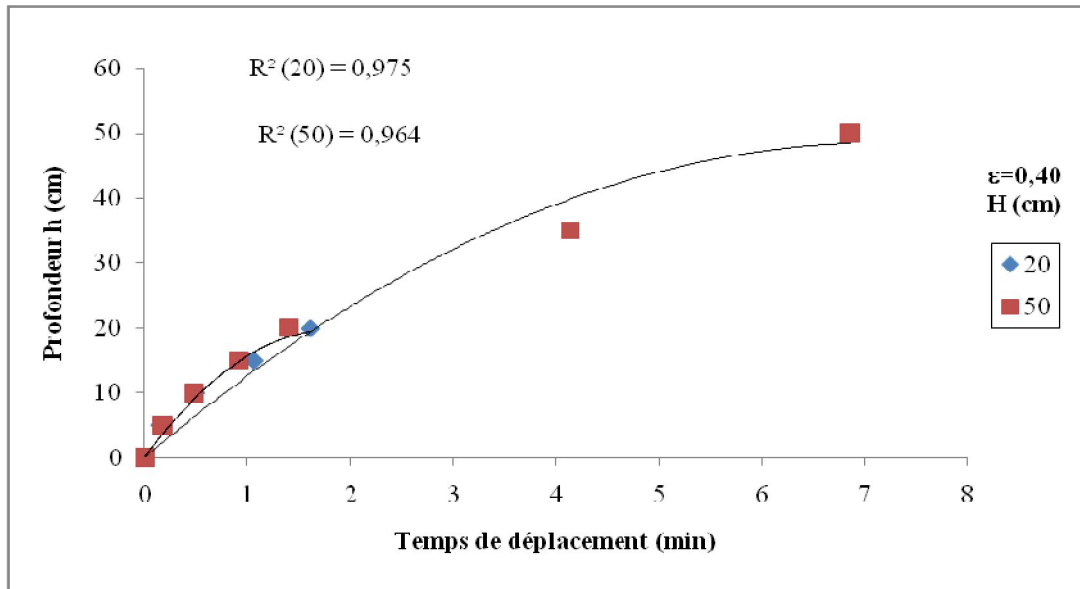


Fig. 3.7: Evolution du temps de déplacement du front de mouillage pour deux (02) colonnes de hauteurs différentes à une charge d'eau $\Delta H=4\text{cm}$.

Il ressort de la figure 3.7 que l'allure est similaire à celle observée pour une porosité de 0,43 ; le temps de déplacement est court pour les profondeurs superficielles (jusqu'à 20 cm) puis devient plus lent pour les profondeurs les plus élevées. Nous avons remarqué aussi que la vitesse de percolation est d'autant plus grande lorsque la hauteur des colonnes est plus faible. Ce qui confirme le rôle du compactage et le réagencement dans les colonnes des sols.

➤ *Sol 2*

Concernant le sol 2 (sablo-argileux), nous avons travaillé avec une porosité ϵ de 0,34 (le choix d'une telle porosité repose sur les propriétés physiques du sol et surtout la masse volumique).

Les figures 3.8 et 3.9 présentent respectivement l'évolution des temps de percolation et de déplacement en profondeur dans le sol 2 pour une charge d'eau $\Delta H=4\text{cm}$.

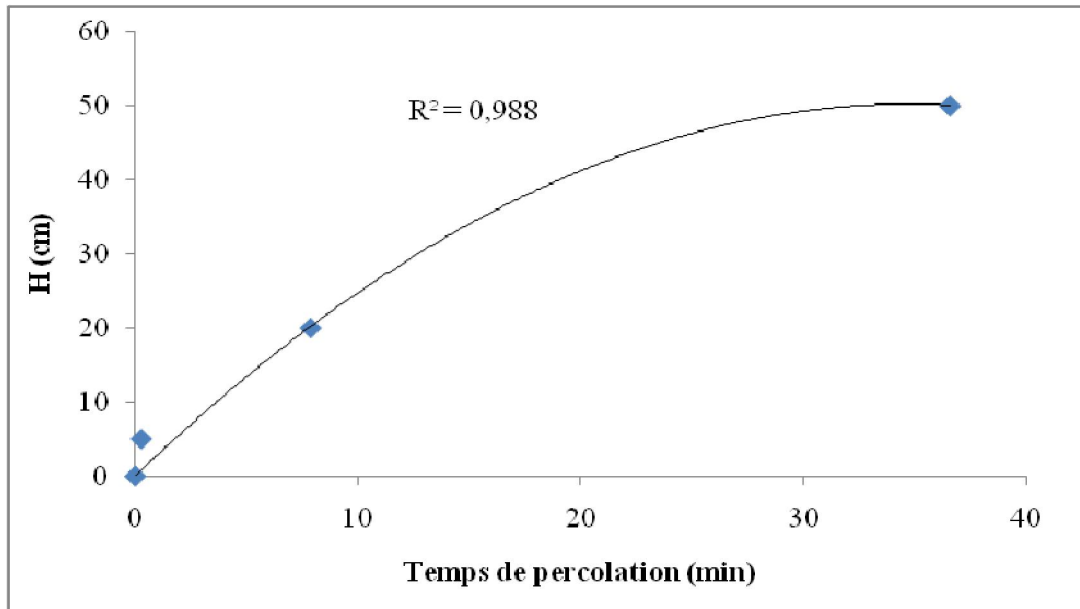


Fig. 3.8: Evolution du temps de percolation en fonction de la hauteur des colonnes pour une charge d'eau $\Delta H=4\text{cm}$ à une porosité ε de 0,40.

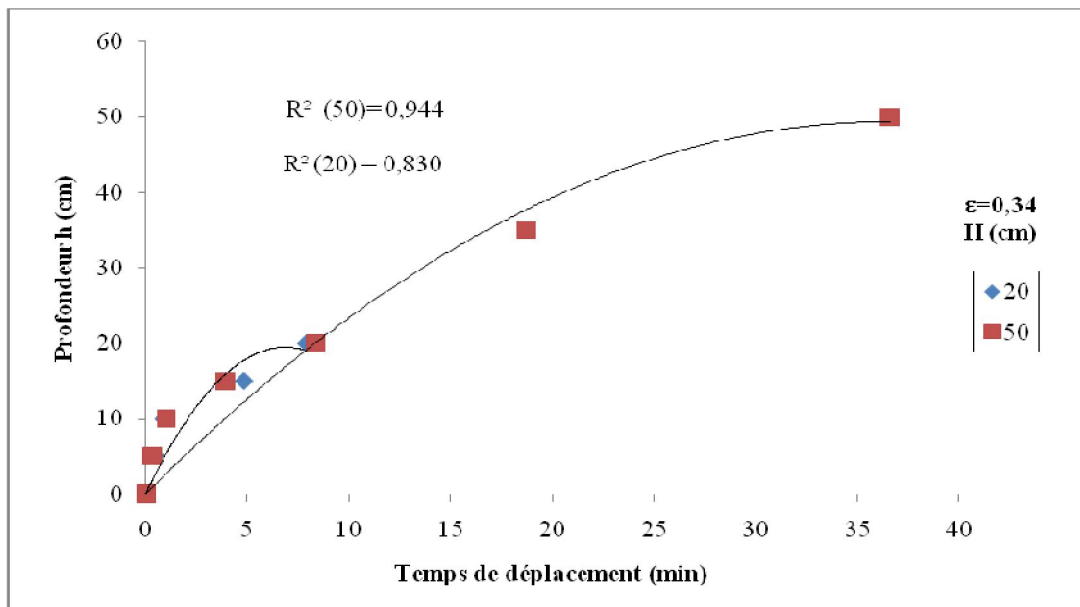


Fig. 3.9: Evolution du temps de déplacement en profondeur du sol 2 pour deux (02) colonnes de hauteurs différentes à une charge d'eau $\Delta H=4\text{cm}$.

D'après ces deux figures on remarque que la vitesse de percolation et de déplacement du front de mouillage dans le sol 2 suivent la même allure que dans le cas du sol 1. D'autre part, les temps de percolation et les temps de déplacement du

front de mouillage sont plus importants par rapport à ceux du sol 1 du fait de la compacité.

L'ensemble des résultats de percolation de l'eau sur les deux sols secs nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

- L'accroissement de la charge d'eau fait diminuer le temps de percolation, et donc augmenter la vitesse de percolation.
- L'écoulement de l'eau dans le sol entraîne un réagencement des particules et une diminution de la vitesse de percolation avec la profondeur du sol.
- Les vitesses de déplacement du front de mouillage et de percolation décroissent en profondeur.
- L'hétérogénéité des sols provoque un déplacement non linéaire de l'eau (polynomiale) dans le sol.
- Le compactage diminue la vitesse de percolation.

3.2.2.2 sols saturés

Dans cette partie, nous nous intéresserons à la percolation de l'eau sur sols saturés. Pour cela, nous suivrons l'évolution des débits percolés à la sortie de deux colonnes ($H=5\text{cm}$ et 50cm) pour une charge d'eau ΔH de 4cm . Deux essais sont réalisés pour chaque type de sol. Pour le sol 1, les essais consistent à remplir les colonnes avec le sol stérile et non stérile à une porosité de $0,40$ et à envoyer ensuite l'eau de robinet seule dans les colonnes de sol. Pour le sol 2, les colonnes sont remplies avec un sol non stérile à une porosité de $0,34$ tout en envoyant l'eau de robinet seule dans les colonnes pour un essai et l'eau de robinet enrichie en azote et en phosphore pour le deuxième essai. Dans les deux essais, le même sol (sol 2) est utilisé ultérieurement dans la percolation de la solution de phénol.

Le débit est mesuré par une méthode volumétrique qui consiste à collecter un volume V pendant un temps déterminé.

Avant de présenter les différents résultats de cette partie, nous avons établi le régime d'écoulement dans le bac (cour d'eau) ainsi que dans les colonnes de sol.

➤ **Régime d'écoulement**

L'écoulement d'un fluide réel dans un canal à surface libre est le siège de deux forces : forces de gravité et forces de frottement (rugosité et viscosité) [96].

Pour définir le régime d'écoulement dans le bac, nous calculons les nombres de Reynolds et Froude.

Le nombre de Reynolds est le rapport entre les forces d'inertie et de frottement. Il est donné, pour un écoulement dans un canal rectangulaire, par la relation suivante :

$$R_e = \frac{UD}{\nu} \quad (43)$$

U : la vitesse moyenne d'écoulement (m.s⁻¹).

ν : la viscosité cinématique (m².s⁻¹).

D est le diamètre hydraulique (m)

$$D = 4R_H = 4 \cdot \frac{A}{P} \quad (44)$$

R_H , A et P sont respectivement le rayon hydraulique (m), la section mouillée (m²) et le périmètre mouillé (m). A et P d'un canal rectangulaire (bac) sont donnés par les relations suivants [97]:

$$A = \Delta H \times l \quad (45)$$

$$P = 2\Delta H + l \quad (46)$$

ΔH : la charge d'eau ou la profondeur de l'eau dans le bac (m).

l : la largeur du canal (m).

La vitesse moyenne d'écoulement est liée au débit volumique écoulé Q (m.s⁻¹) dans le bac :

$$Q = U \cdot A \quad (47)$$

En remplaçant les équations (44) et (47) dans l'équation (43), on obtient :

$$R_e = \frac{4Q}{P\nu} \quad (48)$$

Après stabilisation des débits, nous avons calculé le nombre de Reynolds aux extrémités du bac (juste à l'entrée et avant la sortie du bac) pour les deux sols, pour une charge d'eau $\Delta H=4\text{cm}$. En appliquant la loi de conservation de la masse, les débits écoulés dans les conduites d'alimentation et de refoulement sont les mêmes dans les extrémités du bac. La viscosité cinématique est en relation avec la température. Pour notre cas, la température de l'eau est autour de 15°C , ce qui correspond à une viscosité de $1,138.10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ [98].

Le nombre de Froude qui est le rapport entre les forces d'inertie et de gravité est donné par la relation suivante :

$$F_r = \frac{U}{\sqrt{g.\Delta H}} \quad (48)$$

g est l'accélération de la pesanteur ($g=9,81 \text{ m.s}^{-2}$).

En remplaçant l'éq.(46) dans l'éq.(48), on obtient :

$$F_r = \frac{Q}{A\sqrt{g.\Delta H}} \quad (49)$$

Les résultats des calculs des nombres de Reynolds et de Froude sont présentés dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2 : Nombres de Reynolds et de Froude calculés pour les deux sols aux extrémités du bac.

Type de sol	Sol 1		Sol 2	
	Entrée du bac	Sortie du bac	Entrée du bac	Sortie du bac
Débit écoulé $.10^{-6}$ ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$)	8,00	2,50	2,83	2,00
R_e	74,00	23,13	26,18	18,50
F_r	0,00106	0,00033	0,00037	0,00026

Les valeurs du Reynolds obtenues sont inférieures à 500, ce qui montre que le régime d'écoulement avec les débits opérés est laminaire. Quant au nombre de Froude, des valeurs inférieures à 1 indiquent que l'écoulement est fluvial ce qui est le cas avec les débits écoulés [96].

En ce qui concerne l'écoulement de l'eau dans les colonnes de sol, nous avons calculé un R_e modifié, noté R_{em} :

$$R_{em} = \frac{D_p \times v_{max}}{\nu} \quad (50)$$

D_p : diamètre moyenne des particules (m) et v_{max} la vitesse de percolation maximale dans les colonnes de sol ($m.s^{-1}$).

La vitesse maximale est obtenue à partir de la percolation de l'eau dans le sol 1 à une porosité de 0,43, une charge d'eau ΔH de 4cm et une hauteur de colonne H de 15 cm.

Pour une v_{max} de $2,46.10^{-3} m.s^{-1}$ nous avons trouvé un R_{em} de 0,26. Pour le nombre de Reynolds modifié, des valeurs inférieures à 1 indiquent un régime laminaire.

➤ **Percolation de l'eau sur sols saturés**

L'évolution des débits percolés en fonction du temps pour les deux sols (sol 1 et 2) est présenté dans les figures 3.10 et 3.11.

Les figures 3.10 et 3.11 illustrent l'évolution temporelle du débit de percolation dans le cas du sable (sol 1) et du sol sablo-argileux (sol 2).

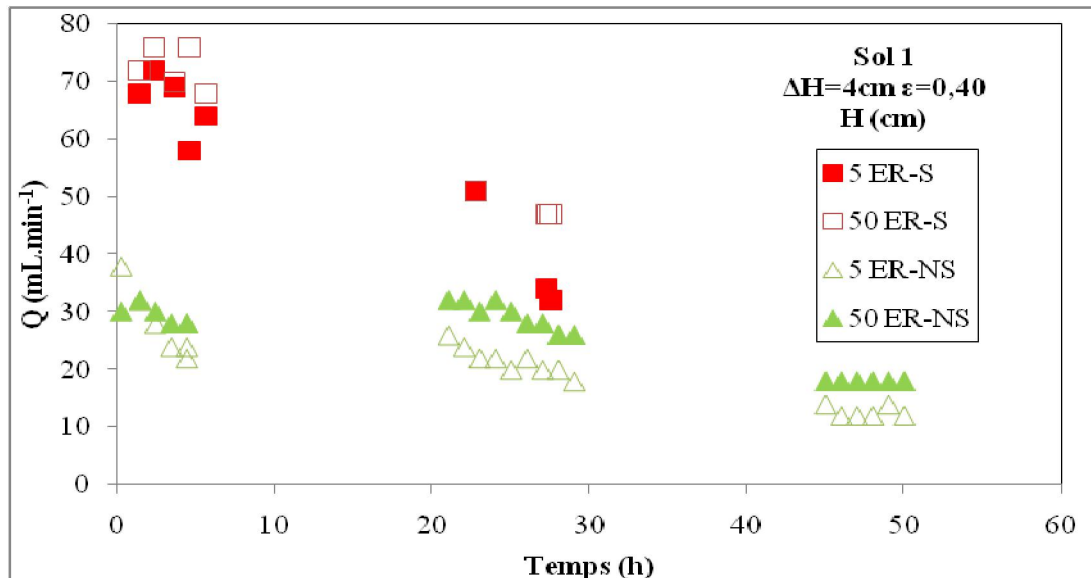


Fig. 3.10: Evolution du débit percolé en fonction du temps pour le sol 1 à une charge d'eau $\Delta H=4cm$.

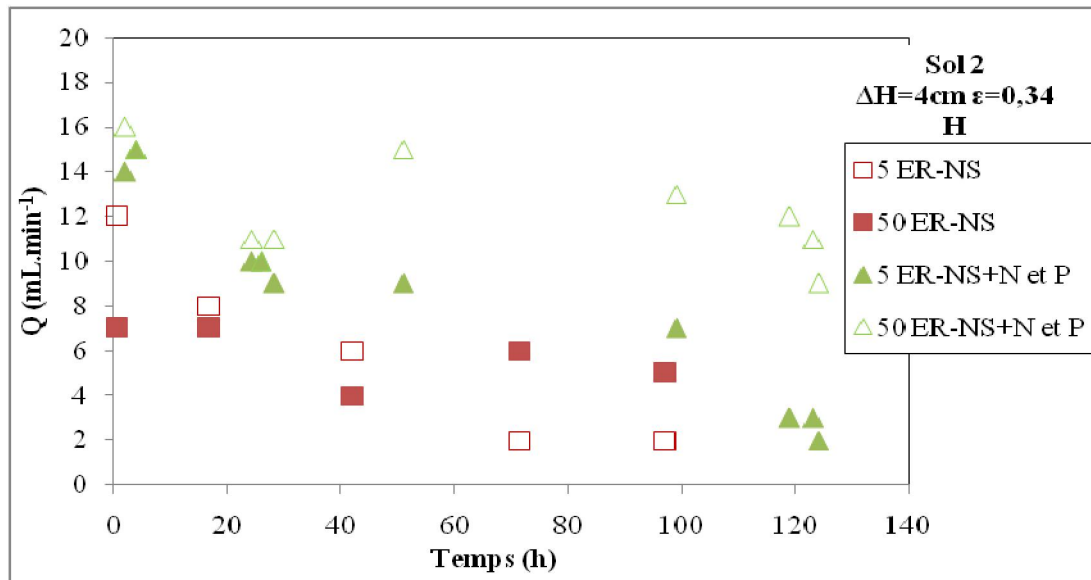


Fig. 3.11 : Evolution du débit percolé en fonction du temps pour le sol 2 à une charge d'eau $\Delta H=4\text{cm}$.

Le débit de percolation diminue dans le temps. Cette diminution est plus lente dans le cas du sol 2 et est plus importante dans les couches superficielles. Ceci est dû à une diminution notable de la porosité et une réduction de la conductivité hydraulique générées par un réagencement des particules qui se poursuit après la saturation. L'effet de ces deux facteurs semble plus prononcé dans les faibles profondeurs.

Par ailleurs, si on compare les débits initiaux déterminés à partir des vitesses locales de percolation avec ceux collectés après un temps très court. (Tableau 3.2), on remarque que les variations obtenues entre les débits initiaux et collectés des couches superficielles sont très importantes (une différence de l'ordre de 50% par rapport aux couches profondes pour les deux sols). Cette différence de comportement est liée à la vitesse de percolation. Comme nous avons montrés dans l'essai de percolation de l'eau sur sols secs, la vitesse de percolation est plus grande dans les couches superficielles, ce qui conduit à obtenir initialement ($t=0$) des débits plus grands. Après saturation ($t \neq 0$) la différence entre les vitesses de percolations des couches superficielles et profondes devient moins importante.

Tableau 3.2 : Variations des débits entre les couches superficielles et profondes.

Type de sol	Sol 1(ER-S)		Sol 2 (ER-NS)	
Hauteur des colonnes (cm)	5	50	5	50
Vitesses de percolation (cm.min ⁻¹)	20	7,28	18,52	1,37
Débits initiaux Q_i (mL.min ⁻¹)	257,2	93,62	202,42	14,98
Temps de la première collecte (min)	1,4		0,75	
Débits collectés (mL.min ⁻¹)	68	72	12	7
$\Delta Q/Q_i$ (%)	73,29	23,09	94,07	53,27

Les essais réalisés dans le cas du sol 1 stérile et non stérile et dans le cas du sol 2 alimenté par l'eau de robinet enrichie ou non en N et P (figures 3.10, 3.11) mettent en évidence des variations de débits assez importantes (de l'ordre 50%). Ces écarts pourraient être la conséquence de la non uniformité des échantillons dû à un coefficient d'uniformité assez élevé et un spectre granulométrique très large. En effet, la stérilisation du sol à 105°C ou l'addition de l'azote et du phosphore ne peuvent générer de telles différences de comportement du milieu poreux. De même, la différence du comportement dans le sol 2 avec addition de l'azote et du phosphore à l'eau de robinet ou sans addition reste très difficile à expliquer. L'hétérogénéité des échantillons serait la principale responsable de ces variations de comportement.

Il ressort également que le tassement se poursuit après 50 et 125 heures dans le cas des sols 1 et 2 respectivement.

3.2.2.3 Profil de saturation

A la fin des essais de percolation de l'eau dans le sol saturé, nous avons déterminé dans le cas du sable (sol 1), à différentes profondeurs, les taux d'humidité afin de déterminer le profil de saturation pour chaque colonne. L'évolution de l'humidité en profondeur du sol 1 non stérile est montrée sur la figure 3.12.

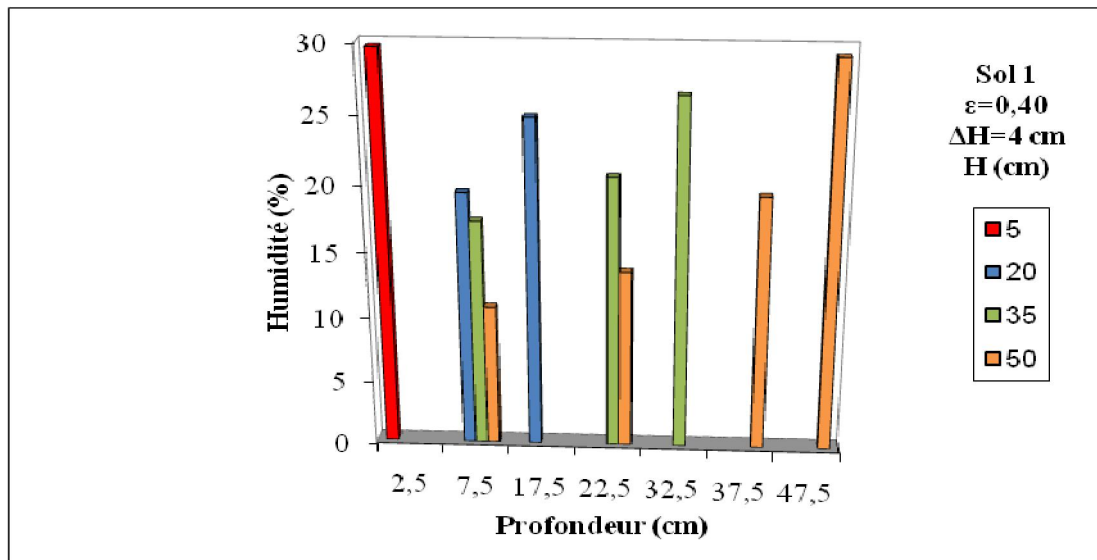


Fig. 3.12: Evolution de l'humidité en profondeur du sol 1 non stérile.

La figure montre que le profil d'humidité d'une colonne n'est pas uniforme ; les horizons les plus profonds sont les plus humides. Le taux d'humidité maximal n'excède pas 30%, dans tous les cas pour le sol saturé. Le profil de saturation confirme le réagencement des particules de sol qui se fait progressivement en surface pour atteindre les couches les plus profondes.

Nous avons constaté, lors de l'extraction du sol, que la circulation de l'eau est plus facile dans les couches profondes que dans les couches superficielles. C'est peut être l'effet de la charge d'eau et l'eau interstitielle qui provoquent un tassement des particules des horizons superficielles alors que son effet sur les couches profondes est minimisé.

Dans les sols, le degré de saturation est fonction de l'humidité et est égale à [99]:

$$S_r = \frac{\rho_s}{\rho_e} \times Hu \times \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \quad (50)$$

Avec: ρ_s , ρ_e sont respectivement les masses volumiques du solide et de l'eau

Hu est l'humidité du sol en %.

Le degré de saturation dans les sols est compris entre 0 et 100%.

Les résultats de la percolation sur sols saturés sont résumés dans les points suivants:

- Le régime d'écoulement dans le canal (cours d'eau) est laminaire fluvial.
- L'écoulement de l'eau dans le sol influe sur ses propriétés physiques (porosité, conductivité hydraulique).

- Le réagencement des particules se poursuit après saturation.
- La vitesse de percolation est affectée par la hauteur du sol.
- Le temps de stabilisation des débits est influencé par le type et la hauteur du sol.
- L'eau d'un cours d'eau pourrait améliorer la porosité du sol et permettrait donc une bonne infiltration.
- Le sol montre un profil ascendant de l'humidité en profondeur.

3.3 Migration du phénol dans le sol

Après avoir étudié les paramètres qui influencent la percolation de l'eau dans le sol, nous passons à la deuxième partie de ce travail qui consiste à déterminer les mécanismes de migration du phénol dans le sol.

Les colonnes de sols sont saturées en eau pendant trois jours avant d'être contaminées avec une solution de phénol de concentration $C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$. Le début de l'essai est comptabilisé par un temps t_0 (temps d'arrivée de la solution de phénol en haut des colonnes de sol).

Mais avant d'entamer cet essai, nous avons procédé à un essai en batch pour déterminer la capacité d'adsorption du phénol dans le cas des sols 1 et 2.

3.3.1 Essai en batch

Le but de cet essai est la détermination de la capacité maximale d'adsorption du phénol par les sols étudiés. Tout d'abord, nous avons déterminé la cinétique d'adsorption du phénol dans le sol, c'est-à-dire le temps d'équilibre pour lequel le sol se sature en phénol. Les résultats sont présentés sur la figure 3.13:

La figure 3.13 présente la cinétique d'adsorption du phénol dans les sols 1 et 2.

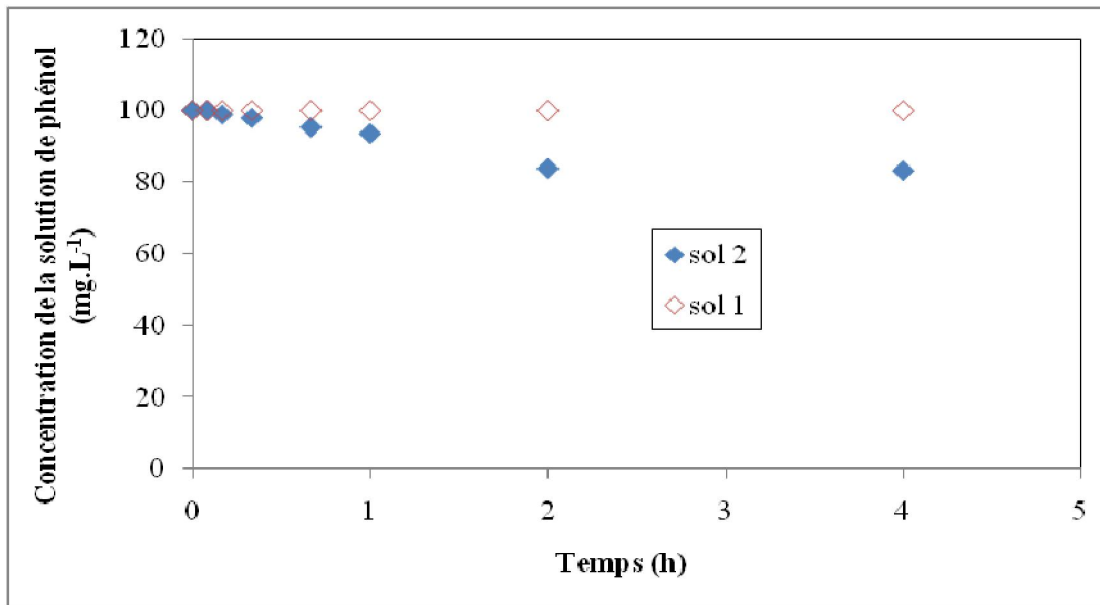


Fig. 3.13 : Cinétique d’adsorption du phénol dans les sol 1 et 2.

La figure 3.13 montre que le sol 1 n’a pas adsorbé le phénol. Ceci peut être expliqué par la texture sableuse de ce sol (plus de 92% de sable et moins de 3% d’argile). Par contre, nous remarquons que dans le cas du sol 2 il y a adsorption ; la concentration à l’équilibre était de 80% de la concentration initiale du phénol. Ce résultat était prévisible du fait que le sol 2 est sablo-argileux constitué d’environ 19% d’argile. C’est toutefois la nature de l’argile qui détermine la capacité d’adsorption du sol 2.

À la lumière de ces résultats, nous avons réalisé des essais en batch pour différentes concentrations initiales de phénol conduisant à différents temps d’équilibre pour le sol 2.

Les figures 3.14, 3.15 et 3.16 présentent respectivement pour le sol 2 l’isotherme linéaire, l’isotherme de Langmuir et l’isotherme de Frandlich.

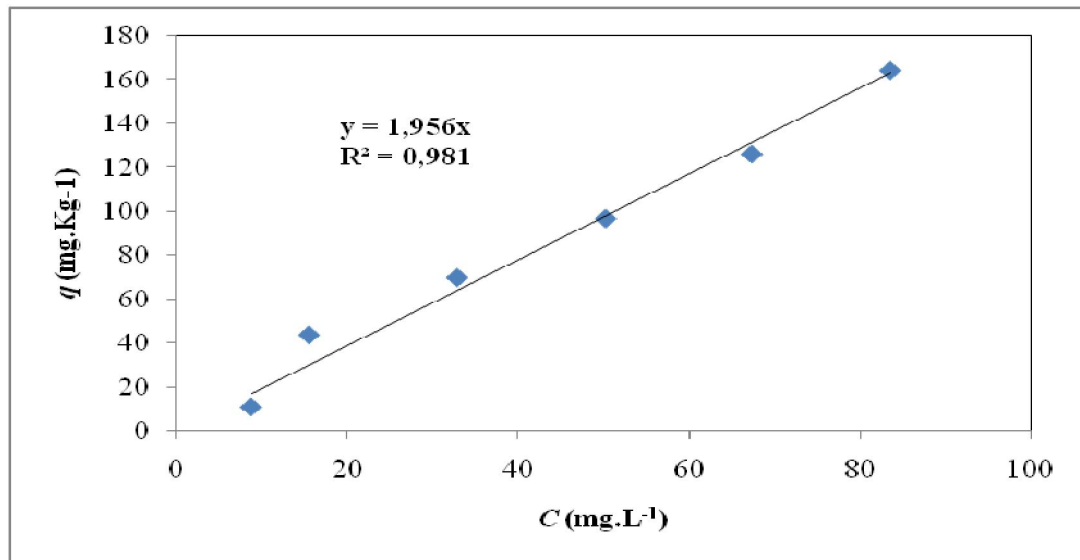


Fig. 3.14 : Isotherme d'adsorption du phénol sur le sol 2 selon le modèle linéaire.

La figure 3.14 montre que la quantité adsorbée q croît de façon linéaire avec la concentration de phénol en solution à l'équilibre. Ce type de présentation correspond à l'isotherme linéaire de type-C [22]. Ce type d'isotherme est établie quand le soluté a une affinité constante pour le sol [31]. Elle est généralement obtenue dans les systèmes aux faibles quantités adsorbées [27, 31]. La capacité maximale d'adsorption est comprise entre 11,18 et 164,50 mg.Kg⁻¹ selon la concentration initiale de la solution de phénol.

D'après la figure, le coefficient de partage K_d pour le sol 2 est 1,956 L.Kg⁻¹. Cette valeur montre que le phénol a une faible affinité avec le le sol 2. Ceci peut être dû à la composition du sol 2 en argile qui reste assez faible (18,957%). En comparant les valeurs de K_d obtenues expérimentalement et celle déterminée à partir du coefficient de partage K_{oc} trouvée dans la littérature [89] ($K_{oc}=28,8$ L.Kg⁻¹) et du pourcentage de carbone organique f_{oc} ($f_{oc}=0,0425$), on obtient une valeur de K_d de 1,224 L.Kg⁻¹. En partant des valeurs de K_d trouvés dans la littérature ($K_d=10,48$ L.Kg⁻¹ pour Taha et al [31]) on peut dire que les deux valeurs theorique et expérimentale obtenues restent proches, ce qui confirme la faible capacité d'adsorption du sol 2 pour le phénol.

L'isotherme d'adsorption du phénol sur le sol 2 selon le modèle de Langmiur est présenté sur la figure 3.15.

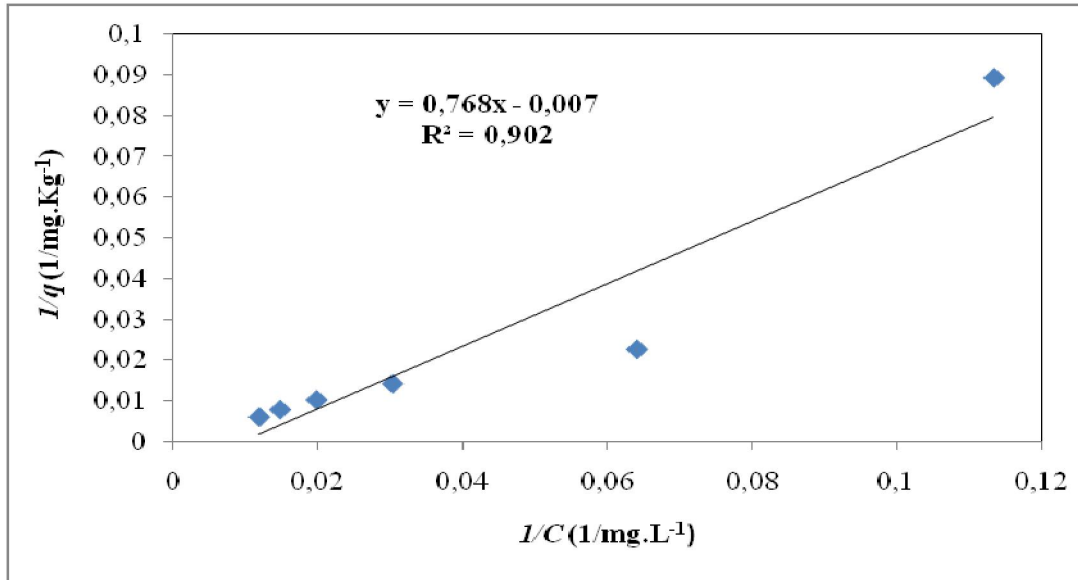


Fig. 3.15 : Isotherme d'adsorption du phénol sur le sol 2 selon le modèle de Langmiur.

En considérant le modèle de Langmiur, l'équation linéarisée (équation 4) nous permet de déduire les constantes du modèle de Langmiur, à savoir b et Q_m à partir de la détermination de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe.

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{bQ_m C} + \frac{1}{Q_m}$$

L'ordonnée à l'origine est négative ($1/Q_m = -0,007$) ce qui traduit une adsorption défavorable du phénol par le modèle de Langmuir.

La figure 3.16 représente l'isotherme d'adsorption du phénol sur le sol 2 selon le modèle de Freundlich.

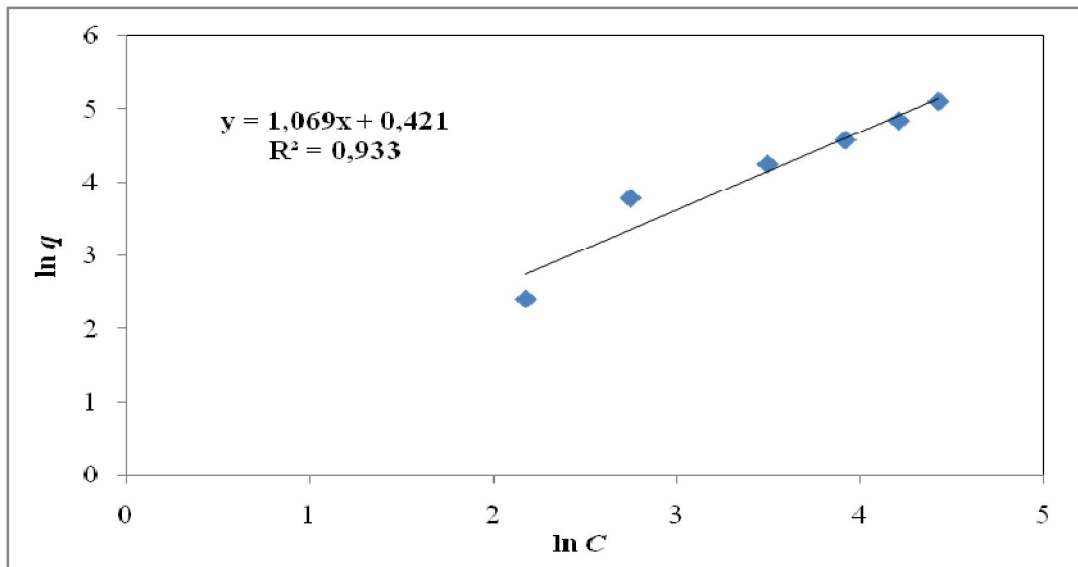


Fig. 3.16 : Isotherme d'adsorption du phénol sur le sol 2 selon le modèle de Freundlich.

Pour le modèle de Freundlich, l'équation de regression nous permet de deduire les constantes caractéristiques du modèle qui sont K_f et n_f . L'équation de Freundlich ainsi déterminée est donc sous la forme: $q = 1,48 C^{1,069}$ (51)

La constante n_f ; supérieure à 1 met en évidence que l'adsorption du phénol sur le sol 2 ne peut être représentée par le modèle de Freundlich [31].

Dans la littérature, on trouve que l'adsorption du phénol peut être présentée par tous les modèles d'adsorption. En effet, Viotti et al. [27], ont établi une isotherme linéaire entre la concentration du phénol adsorbée et la concentration en solution sur un sol d'une texture proche de la notre (14,4% d'argile, 25,6% de limon et 46,1% de sable). Luo et al. [100], ont trouvé que l'adsorption du phénol sur un sol de composition : (11,21% argile, 12,01% limon et 76,62% sable) est représentée par un isotherme de Langmuir. Fiore et al. [19] ont également obtenu un isotherme linéaire pour un sol dont la texture est : 33% argile, 50% limon et 17% sable.

3.3.2 Rétention du phénol dans les colonnes de sol

Nous avons étudié la rétention du phénol dans le sol à partir du suivi de la concentration du polluant dans le percolât et dans le sol à différentes profondeurs. Dans le cas des concentrations dans le sol, l'analyse est effectuée à la fin de chaque essai après extraction du phénol de la matrice du sol.

3.3.2.1 Evolution de la concentration de la solution de phénol dans le percolât

Afin de déterminer le temps de saturation des sols par le phénol et l'influence des différents paramètres (porosité, type de sol) nous avons suivi l'évolution de la concentration en phénol à la sortie des différentes colonnes de sol. Le test de percolation en milieu saturé nous renseigne sur la concentration en phénol dans l'eau interstitielle à différentes profondeurs. Il a été mis en œuvre pour nous fournir des données pour une éventuelle modélisation du phénomène de transfert des polluants dans le sol des cours d'eaux.

Les essais ont été réalisés à charge d'eau constante ($\Delta H=4\text{cm}$). Deux essais avec le sable (sol 1) pour deux porosités différentes de 0,38 et 0,36 et un essai avec le sol sablo-argileux (sol 2) à une porosité de 0,34 ont été effectués.

La figure 3.18 montre l'évolution de la concentration du phénol en fonction du temps à la sortie des colonnes de sol 1 pour une porosité ϵ de 0,38.

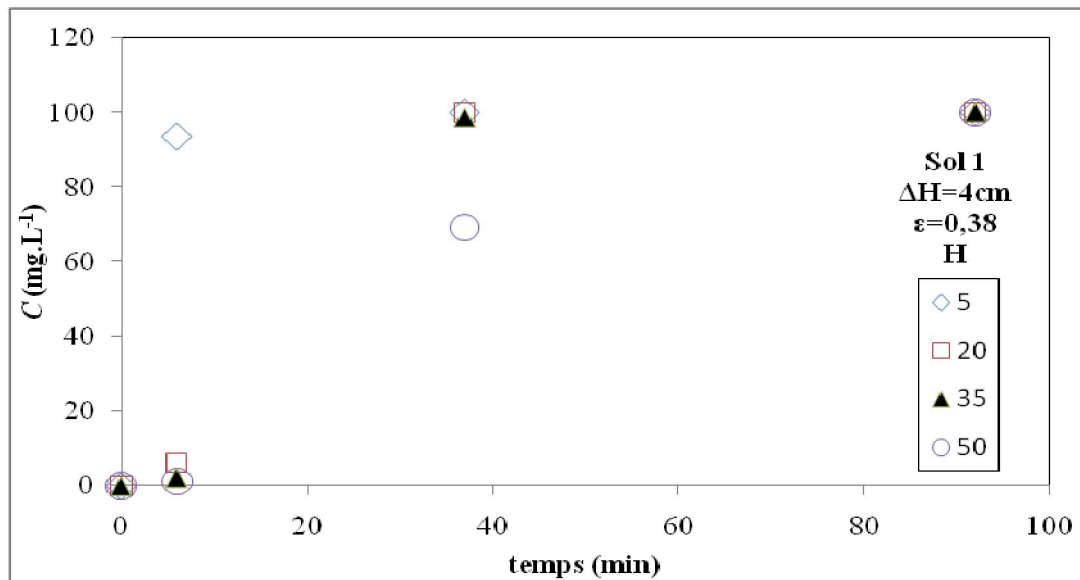


Fig. 3.17: Evolution de la concentration du phénol en fonction du temps à la sortie des colonnes de sol 1 pour une porosité ϵ de 0,38.

Les résultats de mesure de la concentration en phénol mettent en évidence des courbes de percée classiques que l'on observe dans le cas de l'adsorption dynamique. Le sol 1 est rapidement saturé en phénol. Le temps de saturation dans le cas de la colonne la plus profonde est très court, il n'excède pas 92 min.

Ces résultats indiquent que le sol 1 dans les conditions d'essais est peu sensible à la pollution par le phénol, et le risque de contamination des eaux souterraines est quasi certain.

Le calcul des débits de percolât, nous a permis de déterminer les vitesses de l'eau interstitielle et les temps de séjours correspondants pour les quatre colonnes étudiées. Les résultats de l'évolution de la vitesse de percolation et le temps de séjour dans les colonnes pour le sol 1 pour une porosité ε de 0,38 sont portés dans le tableau 3.6.

Tableau 3.6 : Evolution de la vitesse de percolation et le temps de séjour dans les colonnes pour le sol 1 non stérile à une porosité ε de 0,38.

Hauteur des colonnes (cm)	5	20	35	50
Débit percolé (mL.min ⁻¹)	26	24	22	22
Vitesse de percolation (cm.min ⁻¹)	2,13	1,96	1,80	1,80
Temps de séjour (min)	2,35	10,20	19,44	27,78
Temps de saturation en phénol (min)	≈ 10	≈ 37	≈ 40	≈ 92
Conductivité hydraulique K (m.s ⁻¹)	7,3.10 ⁻⁵	1,03.10 ⁻⁴	1,02.10 ⁻⁴	1,05.10 ⁻⁴

Les temps de séjours obtenus à partir des vitesses de percolation sont inférieurs aux temps de saturation des colonnes en phénol. Ce retardement ne peut être attribué à la rétention du phénol par le sol 1, mais il ne peut être que le résultat d'une activité microbienne et probablement des erreurs de mesure.

Afin d'améliorer la rétention du phénol dans le sol 1, nous l'avons compacté au maximum possible avec le pied dameur sachant que la porosité du sol 1 dans les sols naturels varie entre 0,25 et 0,50 [99]. Nous avons ensuite procédé de la même manière que pour l'essai précédent. Après trois jours de saturation du milieu poreux pour atteindre le régime d'écoulement établi, nous avons procédé à l'injection du phénol en continu.

La figure 3.18 montre l'évolution de la concentration du phénol en fonction du temps à la sortie des différentes colonnes pour le sol 1 pour une porosité ε de 0,36.

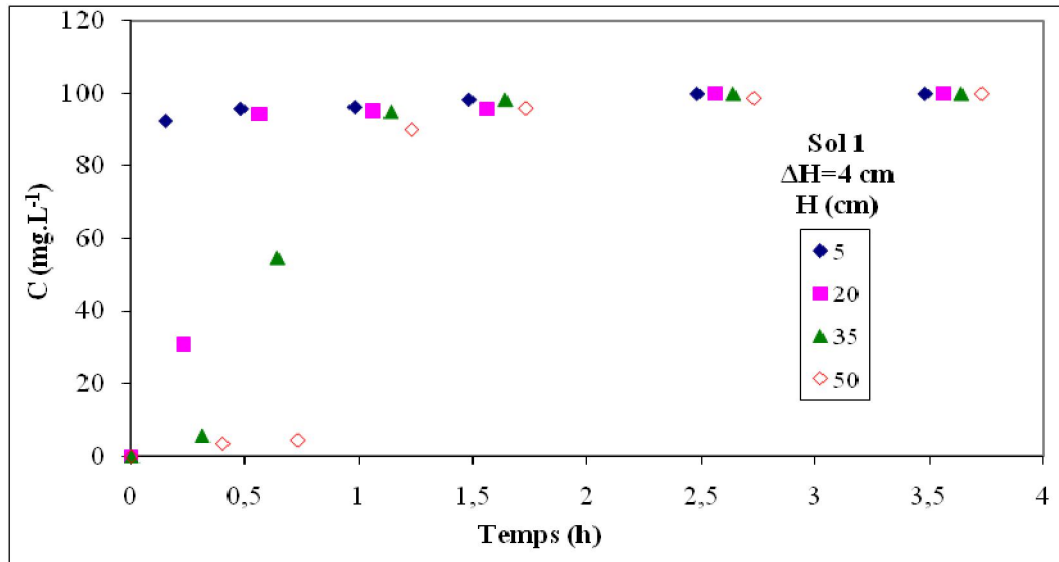


Fig. 3.18: Evolution de la concentration du phénol en fonction du temps à la sortie des colonnes de sol 1 pour une porosité ϵ de 0,36.

On remarque que plus la hauteur de sol est importante, plus le temps de saturation du sol en phénol est important. Cependant, les temps de saturation obtenus pour cette compacité restent très courts et indiquent que le compactage du sol 1 n'est pas une barrière très efficace qui contribue à réduire le risque de contamination des eaux souterraines.

Les résultats de calcul de la vitesse de percolation et le temps de séjour dans les colonnes de sol sont donnés dans le tableau 3.7.

Tableau 3.7 : Evolution de la vitesse de percolation et le temps de séjour dans les colonnes de sol 1 pour une porosité ϵ de 0,36.

Hauteur des colonnes (cm)	5	20	35	50
Débits percolés (mL.min ⁻¹)	24	17	14	18
Vitesse de percolation (cm.min ⁻¹)	2,07	1,46	1,21	1,56
Temps de séjour (min)	2,42	13,70	28,93	32,05
Temps de saturation en phénol (h)	≈2,48	≈2,56	≈2,64	≈3,73
Conductivité hydraulique K (m.s ⁻¹)	7,00.10 ⁻⁵	7,33.10 ⁻⁵	6,5.10 ⁻⁵	8,67.10 ⁻⁵

On remarque que pour le sol 1, la vitesse de percolation n'est pas constante et ne diminue pas avec la profondeur des colonnes de sol. Ceci est probablement dû à l'hétérogénéité des colonnes de sol 1 mais également au fait que le réagencement des particules de sol se poursuit au fil du temps après saturation et que le régime d'écoulement n'est pas tout à fait établi. Les temps de séjours obtenus sont nettement inférieurs aux temps de saturation des colonnes en phénol.

La figure 3.19 présente l'évolution de la concentration du phénol en fonction du temps à la sortie des colonnes dans le cas du sol 2 pour une porosité de 0,34.

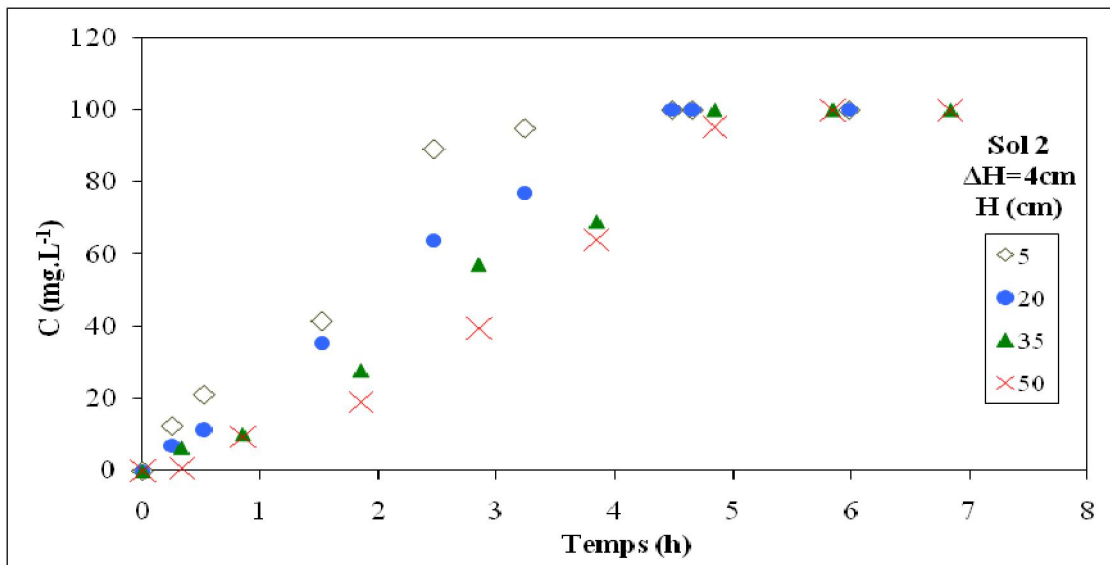


Fig. 3.19: Concentration du phénol en fonction du temps à la sortie des colonnes de sol 2 pour une porosité ϵ de 0,34.

On remarque que la concentration augmente progressivement avec le temps. Toutefois, les temps de saturation obtenus restent très faibles et sont compris entre 4,49 et 5,85 heures.

Comme dans le cas du sol 1, nous avons calculé les vitesses de percolation et les temps de séjours correspondants. Les résultats sont donnés dans le tableau 3.8.

Tableau 3.8 : Evolution de la vitesse de percolation et le temps de séjour dans les colonnes de sol 2 pour une porosité ε de 0,34.

Hauteur des colonnes (cm)	5	20	35	50
Débits percolés (mL.min ⁻¹)	2	7	4	5
Vitesse de percolation (cm.min ⁻¹)	0,18	0,64	0,36	0,45
Temps de séjour (min)	27,78	31,25	97,22	111,11
Temps de saturation en phénol (h)	≈ 3,30	≈ 4	≈ 4,85	≈ 5,85
Conductivité hydraulique K (m.s ⁻¹)	6,67.10 ⁻⁶	3,00.10 ⁻⁵	1,83.10 ⁻⁵	2,33.10 ⁻⁵

Dans ce cas, les résultats montrent également que la vitesse de percolation est variable d'une colonne à l'autre. Les temps de séjours obtenus restent inférieurs aux temps de saturation du sol en phénol. Ce retardement est dû probablement à des phénomènes de rétention (adsorption) et de dégradation du phénol.

Outre l'influence des argiles sur la rétention du phénol (teneur, nature) dans le sol, la présence de matière organique joue un rôle important dans la mesure où elle n'aurait pas été lessivée durant la saturation. Certains auteurs [19, 31] considèrent que la fraction du carbone organique peut y contribuer. Cependant, bien que les valeurs du f_{oc} pour les sols 1 et 2 soient supérieures à 1% (1,4 et 4,3 respectivement), les capacités de rétention du phénol dans les sols 1 et 2 sont faibles. Comme le phénol est faiblement hydrophobe [19], sa rétention sur la matière organique est donc faible [40]. Scott et al, [41] et Howard [42] ont observé une faible adsorption et une grande mobilité du phénol dans le cas d'un sol acide.

3.3.2.2 Concentration du phénol du sol

La concentration massique après extraction du phénol de la matrice du sol a été déterminée à la fin des essais à différentes profondeurs.

➤ **Le sol 1**

La détermination des concentrations de phénol dans le sol 1 montrent que celui-ci ne retient pas le phénol. Comme nous l'avons déjà montré dans l'essai en batch, les particules de sol 1 ne permettaient pas l'adsorption du phénol.

➤ Le sol 2

Les résultats de mesure de la concentration du phénol du sol 2 sans ajout de N et P sont présentés sur la figure 3.20.

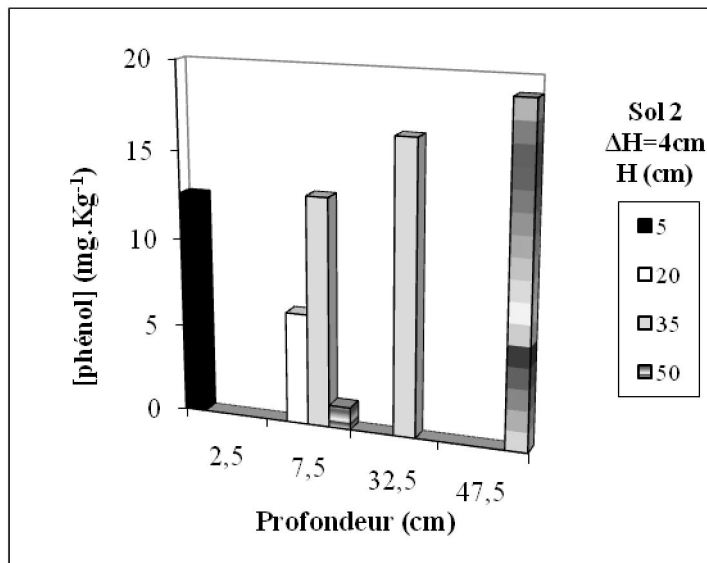


Fig. 3.20: Evolution de la concentration du phénol retenu en profondeur dans le sol 2.

Il ressort de cette figure que lorsque la hauteur du sol augmente, la capacité de rétention du sol augmente. Néanmoins, pour la même profondeur des colonnes les résultats obtenues ne nous permettent pas d'expliquer l'évolution des concentrations locales de phénol retenu dans le sol ; il faut donc extraire plusieurs échantillons à des profondeurs égales pour bien étudier ce phénomène. Toutefois, ces différences peuvent être attribuées à l'hétérogénéité des colonnes de sol. D'autre part, la rétention du phénol dans les couches profondes laisse supposer que les particules les plus fines s'y concentrent davantage.

On peut résumer la rétention du phénol dans le sol dans les points suivants:

- L'essai en batch révèle une adsorption défavorable pour le sol ayant la texture sableuse et une faible capacité pour l'autre sol sablo-argileux.

La rétention du phénol en colonnes de sol montre que :

- Les deux sols sont peu sensibles à la pollution par le phénol.
- Le compactage du sol 1 a une influence limitée sur sa capacité de rétention en phénol.

- L'adsorption sur la matière organique est faible et le phénol est très mobile sur les deux types de sols.
- La rétention du phénol se fait principalement dans les horizons les plus profonds et elle est affectée par la hauteur du sol.

3.3.3 Biodégradation du phénol

Afin de vérifier l'existence de processus de dégradation (ou oxydation) biologique nous avons procédé aux mêmes essais que précédemment en effectuant le dénombrement des micro-organismes autochtones dans une première étape dans le cas des sols 1 et 2.

Dans une deuxième étape nous avons simulé l'écoulement d'une eau naturelle et suivi l'évolution de la teneur en phénol dans le percolât et la biomasse dans le cas du sol 2.

3.3.3.1 Activité microbienne

Après saturation du sol avec la solution de phénol, on arrête l'écoulement et on extrait une quantité de sol à une profondeur égale à 27,5cm de la colonne la plus profonde. L'activité des micro-organismes est déduite en comparant le nombre des colonies développées sur les sols secs et les sols saturés en phénol.

➤ Sol 1 à une porosité ϵ de 0,36

$X_0=1,5 \cdot 10^4$ UFC/g de sol sec.

$X=2,93 \cdot 10^5$ UFC/g après cinq (5) jours.

➤ Sol 2 à une porosité ϵ de 0,34

$X_0=5,4559 \cdot 10^7$ UFC/g de sol sec.

$X=1,1298111 \cdot 10^{10}$ UFC/g de sol après cinq (05) jours.

Le dénombrement des colonies a montré une activité croissante des bactéries aérobies sur les deux types de sol. A cette profondeur ($h=27,5$ cm), c'est la circulation continue de la solution de phénol qui permet aux bactéries aérobies de fixer l'oxygène dissous et de se développer en profondeur.

Par la suite, le taux de croissance peut être déterminé pendant la phase exponentielle, sachant que dans notre système de colonnes, les micro-organismes du sol sont alimentés par un substrat renouvelé, ce qui maintient la croissance dans la phase exponentielle caractérisée par un temps de croissance maximal donné par la relation suivante:

$$\mu_{\max} = \frac{\ln X - \ln X_0}{t \cdot \ln 2} \quad (53)$$

On obtient alors les valeurs suivantes de μ_{\max} montrées dans le tableau 3.6.

Tableau 3.9: taux de croissance dans les sols 1 et 2.

Type de sol	Sol 1	Sol 2
Taux de croissance μ_{\max} (j ⁻¹)	0,96	1,44

Le taux de croissance obtenu dans le cas du sol 2 est plus grand de celui du sol 1.

Par ailleurs, le nombre minimal des micro-organismes justifiant le suivi de la biodégradation dans le sol est de 10⁶ UFC/g de sol [101]. De ce fait, nous avons suivi seulement l'évolution de la teneur en phénol dans le percolât sur le sol 2.

3.3.3.2 Evolution de la teneur en phénol dans le percolât avec écoulement d'une eau de robinet enrichie en N et P

L'eau de robinet est dépourvue en éléments nutritifs, elle ne représente pas donc un cas réel d'un cours d'eau pollué par des substances chimiques qui est l'objet de notre étude. Les rapports molaires C/N/P des cours d'eaux cités par quelques auteurs sont autour de 27-47/8-32/1 [102], 5/23/1 [103] et 15/32/2 [103]. Ces données montrent une variation du rapport C/N (1,8; 0,22 et 0,47), alors que pour le rapport N/P on trouve des valeurs rapprochées (20; 23 et 16).

Dans notre cas, on va ajouter seulement l'azote et le phosphore tout en respectant un rapport N/P égal à 20, alors que la source du carbone est le polluant lui-même (le phénol). L'azote est apporté à l'eau de robinet sous forme d'une solution de nitrate d'ammonium à une concentration de 40 mg.L⁻¹, alors que le phosphore est additionné sous forme d'une solution de KH₂PO₃ à une concentration égale à 3,4 mg.L⁻¹.

Nous avons choisi la colonne la plus profonde ($H=50\text{cm}$) pour suivre l'évolution de la concentration du phénol dans le percolât.

La figure 3.21 montre l'évolution temporelle de la concentration du phénol dans le percolât.

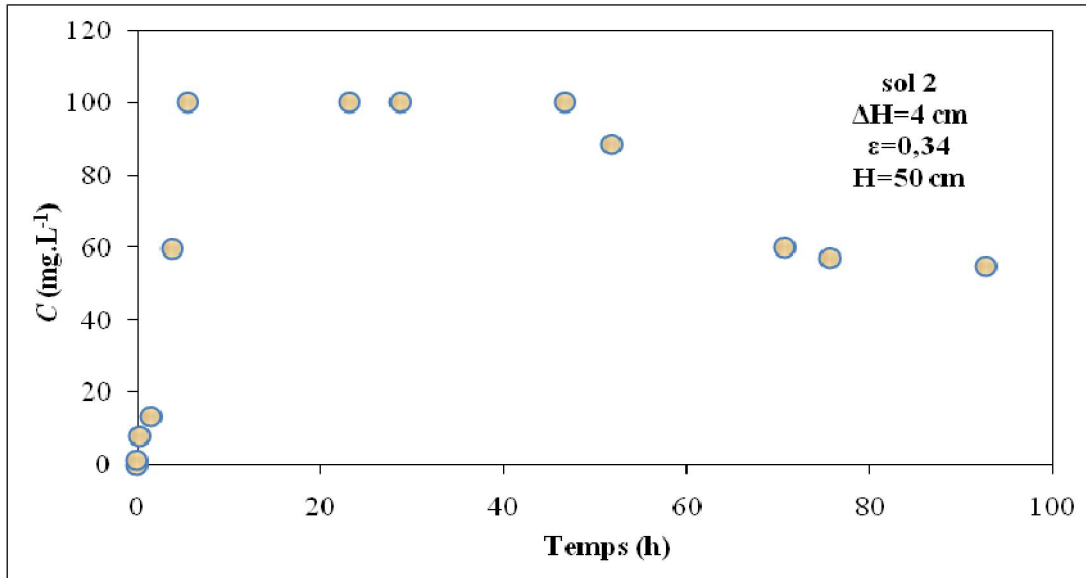


Fig. 3.21: Evolution de la concentration du phénol dans le percolât du sol 2 avec écoulement d'une eau de robinet enrichie en N et P.

On remarque que la concentration du phénol augmente rapidement pour atteindre la concentration initiale C_0 puis se stabiliser pendant un temps assez long et enfin diminue progressivement. La première allure de la courbe correspond à une rétention du phénol dans le sol par adsorption, puis une fois que les sites adsorbants du sol sont totalement occupés par le phénol, c'est l'enlèvement du phénol par biodégradation après une phase d'acclimatation des micro-organismes relativement longue de l'ordre de 40h (système naturel où les conditions de croissances ne sont pas contrôlées). Le taux de biodégradation obtenu après environ quatre jours est de 45%.

Cependant, cette hypothèse reste à confirmer par les essais sur sol stérile dans les mêmes conditions afin de comparer les effets abiotiques et biotiques sur l'évolution de la concentration du phénol dans le sol.

Une autre preuve de la présence du phénomène de biodégradation est le dénombrement des colonies bactériennes.

Le dénombrement des bactéries à la fin de l'essai nous a donné les résultats suivants:

$X_0=5,4559.10^7$ UFC/g de sol sec.

$X=2,727.10^{13}$ UFC/g de sol après cinq (07) jours.

$\mu_{\max}=2,70 \text{ j}^{-1}$.

Le taux de croissance calculé pour le sol 2 avec ajout de N et P à l'eau de robinet est supérieur à celui du même type de sol sans enrichissement avec ces deux éléments, ce qui permet de mettre en évidence la présence du processus de biodégradation.

Un facteur très important qui détermine la biodégradation d'un polluant est sa biodisponibilité [53]. La biodisponibilité d'un polluant est limitée par les phénomènes d'adsorption [105]. Dans notre cas, la limitation des phénomènes d'adsorption favorise donc la biodégradation microbienne du phénol.

On conclut sur cette partie que:

- Le sol 2 révèle une activité microbienne plus importante par rapport au sol 1.
- Les sols agricoles favorisent mieux cette activité.
- La concentration du phénol introduite (100 mg.L^{-1}) est assimilable par la microflore bactérienne du sol.
- Le phénol est biodégradable après acclimatation des micro-organismes aux facteurs environnementaux du milieu dans le cas où les phénomènes d'adsorption sont limités.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail est l'étude de la migration des polluants organiques dans le sol. Le polluant utilisé pour notre étude est le phénol en raison de sa solubilité dans l'eau et du fait qu'il soit facile à analyser. Nous avons utilisé un système comportant plusieurs colonnes de sol de différentes hauteurs travaillant à charge constante afin de faciliter l'étude des paramètres et donner une meilleure simulation de la pollution des sols sous les cours d'eaux.

Les colonnes de sols sont remplies par la fraction granulométrique inférieure à 2 mm la plus représentative de la pollution. Dans un premier temps, la percolation a été étudiée en faisant circuler l'eau de robinet à travers les colonnes de sols. Il en découle les points suivants:

- La vitesse de percolation sur sols secs est affectée par la charge d'eau, la hauteur du sol, le compactage et le type de sol. On a pu établir une relation linéaire entre le temps de percolation et la hauteur des colonnes. Cependant, l'hétérogénéité des sols n'a pas permis d'avoir une bonne régression.
- L'écoulement continu de l'eau sur sols saturés entraîne une diminution de leur conductivité hydraulique au fil du temps. La hauteur des colonnes des sols, le type de sol, la compacité et le temps de contact entre l'eau et le sol sont les facteurs qui influencent la vitesse de percolation. En effet, après établissement du régime d'écoulement, la vitesse de percolation tend à se stabiliser pour être constante est plus faible dans les colonnes de sol les plus profondes. Enfin, la percolation sur le sol 1 est plus rapide que sur le sol 2.

Par ailleurs, le suivi de l'évolution de la concentration du phénol dans le sol nous a permis de fixer les principaux mécanismes régissant son devenir dans la matrice solide ainsi que les paramètres influençant. On les récapitule comme suit:

- L'essai en batch révèle une adsorption défavorable pour le sol 1 d'une texture sableuse et une faible capacité d'adsorption pour le sol 2 représenté par un isotherme linéaire. Les quantités maximales adsorbées sont comprises entre 11,18 et 164,50 mg.Kg⁻¹.
- Les essais de rétention du phénol en continu montrent que les deux sols ont une faible capacité de rétention ; le phénol est alors très mobile dans les sols 1 et 2. Il a été

montré que le compactage du sol 1(sable) n'a qu'une faible influence sur la rétention du phénol. De même, l'adsorption sur la matière organique du sol est limitée pour les deux sols. Ce résultat devrait être toute fois revu en vérifiant la présence de la matière organique dans le sol avec saturation de ce dernier. Enfin, l'extraction du phénol du sol révèle que sa rétention se fait principalement dans les horizons les plus profondes des colonnes de sol.

- L'activité biologique sur les sols 1 et 2 contaminés est importante, bien qu'elle soit supérieure dans le sol 2. Ceci montre que la concentration du phénol introduite (100 mg.L⁻¹) est assimilable par la microflore bactérienne. L'évolution de la concentration du phénol dans le percolât dans le cas du sol 2 a permis de mettre en évidence la présence du phénomène de biodégradation. En effet, après saturation du sol en phénol, nous avons obtenu un rendement d'élimination de 45% après environ quatre jours. Le résultat du dénombrement des colonies à la fin de l'expérience a montré une activité croissante des bactéries ; ceci confirme l'enlèvement du phénol par biodégradation dans ce sol.

A l'issue de ce travail et comme perspectives nous recommandons pour les futurs travaux:

- d'améliorer l'installation expérimentale en utilisant une pompe péristaltique pour bien contrôler les débits entrants, ainsi que de travailler avec des colonnes démontables qui facilite la mesure des paramètres physiques du sol.
- D'étudier l'influence de divers paramètres physico-chimiques des sols (pH, force ionique, % d'argile, % de la matière organique, degré de compactage) sur la migration du phénol dans le sol.
- De confirmer l'existence des phénomènes de biodégradation à partir du suivi de l'évolution de la concentration du phénol dans des systèmes abiotiques et biotiques.
- D'élargir l'étude dans le temps, pour s'assurer de l'établissement du régime.
- D'établir un modèle mathématique gouvernant les équations de transport du phénol dans le sol.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Yaron B., Calvet R. et Prost R. ; Soil pollution : processes and dynamics, Ed. Springer (Berlin), 1996, p 311.
- [2] Michel R. ; Le sol : interface dans l'environnement, ressources pour le développement, Ed. Masson (Paris), 1996, p 260.
- [3] Chossat J. C. ; la mesure de la conductivité hydraulique, Ed. Lavoisier (Paris), 2005, p 720.
- [4] Knonova M. M.; « Soil organic matter », Pergamon Oxford, 1996.
- [5] Cheng H. H.; pesticides in the soil environment; Soil Sci Soc Am Book Ser 2. Soil Science Society of America, Madison, (1990), pp 103-167.
- [6] Greenland D. J.; Interaction between clays and organic compounds in soils. Part1. Mechanisms of interaction between clays and defined organics compounds; Soils Fertil 28, (1965), pp 415-420.
- [7] Maguran J. P.; L'eau dans le sol, Techniques de l'ingénieur, C 212, (1999).
- [8] Crosnier J.; Devenir de la pollution métallique drainée par les eaux pluviales ; Thèse de Doctorat; Université CLAUDE BERNARD -Lyon-, 2003, p 282.
- [9] Emilian K.; Traitement des pollutions industrielles ; Ed. Dunod (Paris), 2004, p 480.
- [10] Mathieu C., Analyses physico-chimique des sols ; Ed. Lavoisier (Paris), 2003.
- [11] Mirsal I. A.; Soil pollution : Origin, Monitoring et Remediation; 2^{ème} édition, Springer (Berlin), 2008, P 301.
- [12] Elsas-van J. D.; Modern in soil microbiology; Marcel Dekker, Inc. (New York Basel), 1997, p 667.
- [13] Klötzli F. A. ; Ökosysteme (1993). In Mirsal I. A. ; Soil pollution : Origin, Monitoring and Remediation, 2^{ème} édition, Springer (Berlin), 2008, pp 301.
- [14] Davet P.; Vie microbienne du sol et production végétale; INRA édition, 1996, p. 383.
- [15] Lemièrre B., Seguin J.J., Le Guren C., Guyonnet D., Baranger Ph., Darmendrail D. et Conil P.; Guide sur le comportement des polluants dans le sol et les nappes; document du BRGM 300, éditions BRGM, 2001, p 119.
- [16] Barriuso E. R., Calvet R., Schiavon M. et Soulas G. ; Les pesticides et les polluants organiques des sols ; transformation et dissipation, Etude et gestion de sols, 3, (1996), pp 279-295.

- [17] Saada A., Nowak C. et Coquereau N.; Etat des connaissances sur l'atténuation naturelle des hydrocarbures ; Rapport intermédiaire Résultat de la phase 1, BRGM/RP-53739-FR, avril 2005.
- [18] Frédéric J. ; Etude de la mobilité des hydrocarbures aromatiques polycyclique (HAP) contenues dans un site industriel pollué; Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2004.
- [19] Fiore S. et Zanetti M. C.; Sorption of Phenols: Influence of Groundwater and of Soil Organic Carbon Content; American Journal of Environmental Sciences (2009) 5 (4): 546-554.
- [20] Christian B.; Marée noires et pollution par les hydrocarbures ; Ed. Technip (Paris), 2006, p 295.
- [21] Belfort G.; Selective adsorption of organic homologues onto activated carbon from dilute aqueous solutions. Solvophobic interaction approach and correlation of molar adsorptivity with physicochemical parameters; Environ. Sci. Technol. 13 (1979), pp 939–946.
- [22] Calvet R.; Adsorption of organic chemicals in soils; Environmental Health Perspectives, Vol. 83, (1989) pp. 145-177.
- [23] Calvet R., Terce, M., et Arvieu J. C. ; Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituents ; Ann. Agron. 31(1-4) (1980), pp 33-385.
- [24] Felsot A., et Dahm P. A.; Sorption of organophosphorus and carbamate insecticides by soil; J. Agric. Food Chem, 27(3) (1979), pp 557-563.
- [25] Moreale A. et Bladel-van. R.; Behaviour of 2, 4-D in Belgian soils; J. Environ. Qual. 9(4) (1980), pp 621-633.
- [26] Hornsby A. G. et Davidson J. M.; Solution and adsorbed fluometuron concentration distribution in a water saturated soil, Experimental and predicted evaluation; Soil Sci. Soc. Am. Proc., 37(6) (1973), pp 823-828.
- [27] Viotti P., Petrangeli M P, Stracqualursi N. et Gamba C.; Contaminant transport in an unsaturated soil: laboratory tests and numerical simulation model as procedure for parameters evaluation; Ecological Modelling 182, (2005), pp131–148.
- [28] Brusseau M. L. et Rao P. S. C.; Sorption nonideality during organic contaminant transport in porous media; Critical Reviews in Environmental Control, 19 (1989), pp 33-99.
- [29] Chio C. T.; Reaction and movement of organic chemicals in soils-Theoretical considerations of the partition of non ionic organic compounds by soil organic; Sawhey, edition Brown, 1989, p 1-39.
- [30] Hamaker J.W. et Thompson J.M.; Organic chemicals in the soil environment, Marcel Dekker Inc., New York. vol 1. (1972).

- [31] Taha M. R. Leng T. O., Mohamad A. B., et Kadhum A. A. H.; Batch adsorption tests of phenol in soils; *Bull Eng Geol Env*, vol 62, (2003) pp 251–257.
- [32] Yong R., Baohua X., Jiamo F. et Guoying Sh.; Sorption and desorption hysteresis of organic contaminants by kerogen in a sandy aquifer material; *Chemosphere*, Vol 50, N°10 , (2003) pp 1365-1376.
- [33] Lyman W. L.; *Handbook of chemical property estimation methods environmental behavior of organic compounds*; American Chemical Society, Washington DC (1990).
- [34] Bakul H. R. et Shyam R. A.; QSAR models to predict effect of ionic strength on sorption of chlorinated benzenes and phenols at sediment–water interface; *Wat. Res.*, Vol. 35, No. 14, (2001), pp. 3391–3401.
- [35] Hemphill L. et Swanson W. S.; [No title.] *Eng. Ext. Ser. (Univ. de Purdue)*, no. 115, 1963, 204–217.
- [36] Zhang P. C. et Sparks D. L.; Kinetics of phenol and aniline adsorption and desorption on an organic-clay; *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 57 (1993) pp 340–345.
- [37] Saltzman S. et Yariv S.; Infrared study of the sorption of phenol and p-nitrophenol by montmorillonite; *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, vol.39 (1975), pp 474–479.
- [38] Knezovich J. P., Hirabayashi J. M., Bishop D. J. et Harrison F. L.; The influence of different soil types on the fate of phenol and its biodegradation products; *Chemosphere*, vol. 17 (1988), pp 2199–2206.
- [39] US EPA; *Soil Screening Guidance: Technical Background Document*; US Environmental Protection Agency, Washington, (1996) Publication 9355.4-17A-EPA/540/R-95/128-PB96-963502. <http://www.epa.gov/epahome/search.html>.
- [40] Conseil canadien des ministres de l'environnement ; *Recommandations canadiennes pour la qualité des sols : Environnement et santé humaine — phénol (1997)*, dans *Recommandations canadiennes pour la qualité de l'environnement*, 1999, Winnipeg, le Conseil.
- [41] Scott H. D., Wolf D. C., et Lavy T. L.; Apparent absorption and microbial degradation of phenol by soil; *J. Environ. Qual.*, vol. 11 (1982), pp 107–112.
- [42] Howard P.H.; *Handbook of environmental fate and exposure data for organic chemicals*, vol.1, P 1989, Lewis Publishers, Chelsea, MI.
- [43] Costes J. et Druelle V.; Les hydrocarbures aromatiques polycyclique dans l'environnement : La réhabilitation des anciens sites industriels; *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, Vol. 52 N°4 (1997), pp 425-440.
- [44] Cary-Chiou T.; *Partition and adsorption of organic contaminants in environmental systems*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey., 2002, P 249.

- [45] Kögel-Knabner I. et Totsche K. U.; Influence of Dissolved and Colloidal Phase Humic Substances on the Transport of Hydrophobic Organic Contaminants in Soils Physics and Chemistry of The Earth; Vol. 23, N°2, (1998), pp 179-185.
- [46] Woodrow J. E., Selber J. N. et Yong-Hwe K.; Measured and calculated evaporation losses of two petroleum hydrocarbon herbicide mixtures under laboratory and field conditions; Environ Sci Technol, vol. 20, (1986), pp 783-786.
- [47] OMS (Organisation mondiale de la santé); Phénol. Critère d'hygiène de l'environnement, Genève, 1994, p 161.
- [48] Eisenreich S. J., Looney B. B. et Thornton J. D.; Airborne organic contaminants in the Great Lakes ecosystem, Environ. Sci. Technol., Vol. 15, (1981), pp 30–38.
- [49] Howard P. H., Boethling R. S., Jarvis W. F., Meylan W. M., et Michalenko E. M.; Handbook of environmental degradation rates, 1991, Lewis Publishers, Chelsea, MI.
- [50] Bolton J. R., et Carter S. R.; Homogeneous photodegradation of pollutants in contaminated water: an introduction, (1994) . In Aquatic and Surface Photochemistry, eds G. R. Helz, R. G. Zeep and D. G. Crosby, pp. 467–490. Lewis Publishers, Boca Raton, USA.
- [51] Beltrán F. J., Garcia-Araya J. F. et Acedo B.; Advanced oxidation of atrazine in water: II Ozonation combined with ultraviolet radiation. Water Res. vol. 28, (1994), pp 2165–2174.
- [52] Liao C. H. et Gurol M. D.; Chemical oxidation by photolytic decomposition of hydrogen peroxide, Environ. Sci. Technol, vol. 29 N°12, (1995), pp 3007–3014.
- [53] Vandecasteele J. P. ; Microbiologie pétrolière, Edition Technip (Paris), 2005, T2, p 787.
- [54] Freitag D., Ballhorn L., Gayer H et Korte F.; Environmental hazard profile of organic chemicals. Chemosphere vol.14, (1985), pp 1589–1616.
- [55] Chunde W., Xinhui L., Dongbin W., Jinchu F., Liansheng W., photosonochemical degradation of phenol in water, Wat. Res. Vol. 35, No. 16, 2001, pp. 3927–3933.
- [56] Arrar J. ; Etude d'un réacteur fluidisé à jet central ascendant gaz-solide. Application au traitement d'un sol pollué avec du gasoil, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Polytechnique (ENP), Alger, 2006-2007, p 164.
- [57] Boopathy R.; Anaerobic biodegradation of no. 2 diesel fuel in soil: a soil column study. Bioresource Technology, vol. 94 (2004), pp 143–151.
- [58] Gabet S. ; Remobilisation d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) présents dans les sols contaminés à l'aide d'un tensioactif d'origine biologique ; Thèse Doctorat de l'université de Limoges (2004).
- [59] Lo Dico C., Caplan Y., Levine B., Smyth D. F., et Smialek J., - Phenol: tissue distribution in a fatality, J Forensic Sci, vol.34 N° 4, (1989) pp 1013-1015.

- [60] Davis J; W. et Madsen S.; Factors affecting the biodegradation of toluene in soil, *Chemosphere*, Vol. 33, N°1. (1996). pp 170-130.
- [61] Davis J. W. et Madsen S.; Factors affecting the biodegradation of toluene in soil; *Chemosphere*, Vol. 33, N°1, (1996), pp 170-130.
- [62] Baker M.D. et C.I. Mayfield; Microbial and nonbiological decomposition of chlorophenols and phenol in soil; *Water Air Soil Pollut.*, vol.13 (1980), pp 411–424.
- [63] Fedorak P. M. et Hrudey S. E.; Nutrient requirements for the methanogenic degradation of phenol and p-cresol in anaerobic draw and feed cultures, *Water Res.* Vol. 20, (1986), pp 929–934.
- [64] Dobbins D. C. Thornton-Manning J. R., Jones D. D. et Federle T. W.; Mineralization potential for phenol in subsurface soils. *J. Environ. Qual.*, vol 16, (1987), pp 54–58.
- [65] Tschsch A. et Fuchs G.; Anaerobic degradation of phenol by pur cultures of nearly isolated denitrifying pseudomonas, *Arch Microbiol*, vol. 148 (1987), pp 213-217.
- [66] Aquino M. D., Korol S., Santini P. et Moretton J.; Biodegradation of phenolic compounds: I, Improved degradation of phenol and benzoate by indigenous strains of *Acinobacter* and *Pseudomonas*, *Rev. Latinoam. Microbiol.*, vol. 30 N°3, (1988), pp 283–288.
- [67] Paris D. F., Wolfe N. L. et Steen W. C., Structure-activity relationships in microbial transformations of phenols, *Appl. Environ. Microbiol*, vol 44, (1982), pp 153–158.
- [68] Krug M., Ziegler H. et Strabe G.; Degradation of phenolic compounds by the yeast *Candida tropicalis* HP-15: 1, Physiology and growth and substrate utilization. *J. Basic Microbiol*, vol. 25 (1985), pp 103–110.
- [69] Knoll G. et Winter J.; Anaerobic degradation of phenol in sewage sludge: Benzoate formation from phenol and carbon dioxide in the presence of hydrogen, *Appl. Microbiol. Biotechnol*, vol. 25, (1987), pp 384–391.
- [70] Bayly R. C. et Wigmore G. J.; Metabolism of phenol and cresols by mutants of *Pseudomonas putida*, *J. Bacteriol*, vol. 113 (1973), pp 1112–1120.
- [71] Haider K., Jagnow G., Kohnen R. et Lim S. U.; Degradation of chlorinated benzenes, phenols, and cyclohexane derivatives by benzene and phenol utilizing soil bacteria under aerobic conditions. *Arch. Microbiol.* Vol. 96, (1974), pp 183–200.
- [72] Visser S. A., Lamontagne G., Zoulalian V. et Tessier A.; Bacteria active in the degradation of phenols in polluted waters of the St Lawrence River, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 6 (1977), pp 455–469.
- [73] Haider K., Jagnow G., Kohnen R. et Lim S. U.; Decomposition of toxic and nontoxic organic compounds in soil., *Ann. Arber Science*, Mi. 1981.

- [74] Scow K. M. Simkins S. et Alexander M.; Kinetics of mineralization of organic compounds at low concentration in soil, *Appl Environ Microbiol*, Vol. 51 N°5, (1986), pp 1028-1035.
- [75] Atsushi S., Yasushi I., Arata K.; Aerobic and anaerobic biodegradation of phenol derivatives in various paddy soils, *Science of the Total Environment*, vol.367 (2006), pp 979-987.
- [76] BAT #21: Assainissement intrinsèque - Mécanismes d'atténuation et transport des contaminants, <http://www.on.ec.gc.ca/pollution/ecnpd/>.
- [77] Thais P. A.; Etude du transfert d'eau et de solutés dans un sol a nappe superficielle drainée artificiellement, Thèse de Doctorat, l'Ecole Nationale du Génie Rural, des Eaux et Forêts Centre de : Paris, 2004.
- [78] Mokhlesur R., Fariba A., Eckhard W.; Application of the mass transfer model for describing nonequilibrium transport of HOCs through natural geosorbents, *Water Research*, vol. 37, (2003), pp 4673–4684.
- [79] Simonnot M.O. Appert-Collin J.Ch. et Sardin M. ; Modélisation systémique du transport de HAP en milieux poreux naturels : du système modèle monoconstituant aux systèmes multiconstituants, *Étude et Gestion des Sols*, Volume 8, N° 3, (2001), pp 211-221.
- [80] Freeze R. A. et Cherry J.A.; *Groundwater*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NY, (1979), p. 604.
- [81] Ogata A. et Banks R. G.; A solution of the differential equation of longitudinal dispersion in porous media. US Geological Survey Professional Paper, Washington, DC, (1961), p 411.
- [82] Fetter C. W.; *Contaminant hydrogeology*, Macmillan Publishing Company, PRENTICE HALL (éditeur), New Jersey, États-Unis, 1993, p 458.
- [83] Greg A. S., Say K. O., Shane W. R. et Bruce H. K.; Impact of transverse and longitudinal dispersion on First-order degradation rate constant estimation, *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 73, (2004), pp 3-14.
- [84] ATSDR, Budavari S, (éd.), *The Merck index: An encyclopedia of chemicals, drugs, and biological*, 11^{ème} éd. Merck and Co., Inc Rahway, NJ, 1989.
- [85] INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Phénol, Version N°2-1-mai 2005, P 47.
- [86] Deichmann W. B. et Keplinger M. L.; Phenols and phenolic compounds, dans *Patty's industrial hygiene and toxicology*, G.D. Clayton et F.E. Clayton, éd. John Wiley and Sons, New York. 1981.

- [87] Karaokcu A., 1994, Santé Canada, Ottawa, comm. Pers. In. Conseil canadien des ministres de l'environnement. 1999. Recommandations canadiennes pour la qualité des sols : Environnement et santé humaine — phénol (1997), dans Recommandations canadiennes pour la qualité de l'environnement, 1999, Winnipeg, le Conseil.
- [88] Mathieu J. M., Phénol. Acétone. a-Méthylstyrène, Techniques de l'Ingénieurs, J 6 490, 2010.
- [89] US EPA - Soil Screening Guidance: Technical Background Document. US. Environmental Protection Agency. Washington. (1996) Publication 9355.4-17A-EPA/540/R-95/128-PB96-963502, <http://www.epa.gov/epahome/search.html>.
- [90] Lo Dico C., Caplan Y., Levine B., Smyth D. F. et Smialek J.; Phenol: tissue distribution in a fatality. J Forensic Sci, vol. 34 N°4, (1989) pp 1013-1015.
- [91] Naamane A. ; Adsorption-biodégradation du phénol par *Pseudomonas aeruginosa* immobilisé sur charbon actif, Thèse de Doctorat en Sciences, Ecole Nationale Polytechnique ENP, 2006.
- [92] Ali O.; Etude de l'influence des paramètres opératoires sur la dégradation du phénol par *Pseudomonas aeruginosa* en fermenteur, Mémoire de Magister, Ecole Nationale Polytechnique ENP, 2005.
- [93] George P. P., Rachel L. A. et Andrew J. D.; Ex situ bioremediation of phenol contaminated soil using polymer beads, Biotechnol Lett., vol. 28 (2006), pp 2027–2031.
- [94] Antonio G.C.; Le compactage des sols et des matériaux granulaires, Ed Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées (Paris), 2000, p 273.
- [95] Olivari G.; Mécanique des sols générale, Polycopié de cours. ENTPE, 1984, p 376.
- [96] Benabid A.; Contribution à l'étude des écoulements permanents graduellement variés en canal prismatique, Mémoire de Magister, Université de Batna, 2009.
- [97] Achour B. et Bedjaoui A., Contribution au calcul de la profondeur normale dans un canal rectangulaire, Larhyss Journal, vol. 5, (2006), pp 139-147.
- [98] DÈGREMONT ; Mémento technique de l'eau T1, Neuvième édition du Cinquantenaire (Paris), 1989.
- [99] Notions de géologie – Constitution des sols – Paramètres physiques des sols, laboratoire B.T.S. Bâtiment, p 1-13.
- [100] Luo Q., Zhang X, Wang H. et Qian Y., Mobilization of phenol and dichlorophenol in Unsaturated soils by non-uniform electrokinetics, Chemosphere, vol. 59, (2005), 1289–1298.
- [101] Yan D., Jianping W., Hongmei Li., Suliang Y. et Zongding Hu.; The biodegradation of phenol at high initial concentration by the yeast candida tropicalis, Biochemical Engineering Journal, Vol. 24, N°3, (2005), pp 243-247.

[102] Senichi E. et Takandsu I.; Change in C:N:P ration during passage of water areas from rivers to a lake. *Water Research*, vol. 25 (1991), pp 95-100.

[103] Cheung K. C., Poon B. H. T., Lan C. Y. et Wong M. H.; Assessment of metal and nutrient concentrations in river water and sediment collected from the cities in the Pearl River Delta, South China. *Chemosphere*, vol.52, (2003), pp 1431–1440.

[104] EPD (Environmental Protection Department), *Marine water quality in Hong Kong, 1997*, Hong Kong Government Printer, Hong Kong In Senichi E. et Takandsu I.; Change in C:N:P ration during passage of water areas from rivers to a lake. *Water Research*, vol. 25 (1991), pp 95-100.

[105] Nathan W. H., William P. B. et Edward J. B.; Modeling and interpreting bioavailability of organic contaminant mixtures in subsurface environments, *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol. 82, N°3-4, (2006), pp 255-292.

ANNEXES

ANNEXE 1: RESULTATS DE L'ANALYSE GRANULOMETRIQUE

Tableau 1.1: analyse granulométrique du sol 1 et du sol 2.

Diamètre équivalent			Tamisât cumulé sol 1 (%)	Tamisât cumulé sol 2 (%)
$D_{(i-1)}(mm)$	$D_{(i)}(mm)$	$D_i(mm)$		
2	1	1,5	99,093	98,352
1	0,4	0,7	96,189	95,876
0,4	0,2	0,3	66,189	79,792
0,2	0,1	0,15	18,156	53,958
0,1	0,08	0,09	9,263	48,147
0,08	0,075	0,078	8,263	47,699
0,075	0,055	0,065	7,966	46,375
0,055	0,038	0,0465	7,595	44,283
0,038	0,025	0,0315	7,224	42,191
0,025	0,017	0,021	6,852	40,682
0,017	0,012	0,0145	6,111	39,358
0,012	0,008	0,01	5,369	36,127
0,008	0,005	0,0065	4,998	33,081
0,005	0,002	0,0035	3,975	28,919
0,002	0	0,002	3,196	18,962

ANNEXE 2 : DETERMINATION DE LA MASSE VOLUMIQUES DES SOLIDES ET DE LA POROSITE

La masse volumique du solide a été déterminée par la méthode dite du pycnomètre, qui consiste à introduire une masse « m » connue du solide dans une éprouvette gradué qu'on remplit par la suite avec de l'eau jusqu'à un certain volume. La masse totale pesée est la somme de la masse du solide, de la masse de l'eau dans les pores et de celle en excès.

$$\rho_s = \frac{m_s}{V_s} = \frac{m_s}{V_T - V_p}$$

$$V_p = \frac{m_p}{\rho_{H_2O}} = \frac{m_T - m_s - m_{ex}}{\rho_{H_2O}}$$

Avec :

m_T : masse totale

m_s : masse du solide

m_{ex} : masse d'eau en excès

m_p : masse de l'eau dans les pores

V_p : volume d'eau emprisonné dans les pores

V_T : volume totale ($V_T=V_s+V_p$)

ρ_s : masse volumique du solide

$$m_{ex} = V_{ex} \cdot \rho_{H_2O} \text{ et } \rho_{H_2O} = 1 \text{ g.cm}^{-3}$$

Pour la mesure de la porosité, on utilise la même éprouvette que celle utilisée pour la mesure de la masse volumique. La porosité est déduite de la relation suivante :

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V_t} = \frac{(m_T - m_s - m_{ex}) / \rho_{H_2O}}{V_t}$$

ANNEXE 3 : DOSAGE DES NUTRIMENTS

Dans tout ce qui suit, la solution de sol a été préparée en mettant 10g du sol dans 100 mL d'eau distillée pour chaque dosage.

Pour le dosage des éléments (NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ , PO_4^-) existants dans le sol, on procède de la même manière qu'en étalonnage sauf qu'à la place de mettre la solution étalon, on met la solution de sol.

3.1 Nitrites

Mode opératoire

Pour préparer la courbe d'étalonnage, introduire les volumes suivants: 0, 1, 2,5, 5, 7,5 et 10 mL d'une solution étalon d'azote nitreux à 1 mg.L^{-1} , compléter à 50 mL avec l'eau distillée et ajouter 1 mL de réactif de diazotation dans chaque fiole et effectuer la mesure de la densité optique par spectrophotomètre à une longueur d'onde λ de 543 nm. Prélever 1 mL de la solution du sol et effectuer le même dosage. Lire la densité optique de cette solution et déduire sa concentration d'après la pente de la courbe d'étalonnage établi.

Les résultats sont regroupés dans le tableau 3.1.

Préparation des solutions

- **Solution étalon**

- Dissoudre 492,8 g de nitrite de sodium dans 1000 mL d'eau distillée ;
- Conserver dans un flacon en verre inactinique ;
- Prélever 10 mL et compléter à 1000 mL avec de l'eau distillée.

- **Réactif de diazotation**

- Mélanger dans un bécher, 800 mL d'eau distillée et 100 mL d'acide phosphorique ;

- Ajouter 40 g de l' amino-4-benzènesulfonamide ;
- Après dissolution, ajouter 2 g de dichlorure de N-(naphtyl-1) diamino-1-2 éthane ;
- Agiter puis transvaser la solution dans une fiole de 1000 mL et compléter le volume avec de l'eau distillée.

Tableau 3.1 : courbe d'étalonnage des nitrites.

C(mg.L ⁻¹)	0	0,02	0,05	0,1	0,15	0,2	0,3
D.O	0	0,118	0,272	0,61	0,884	1,25	1,703

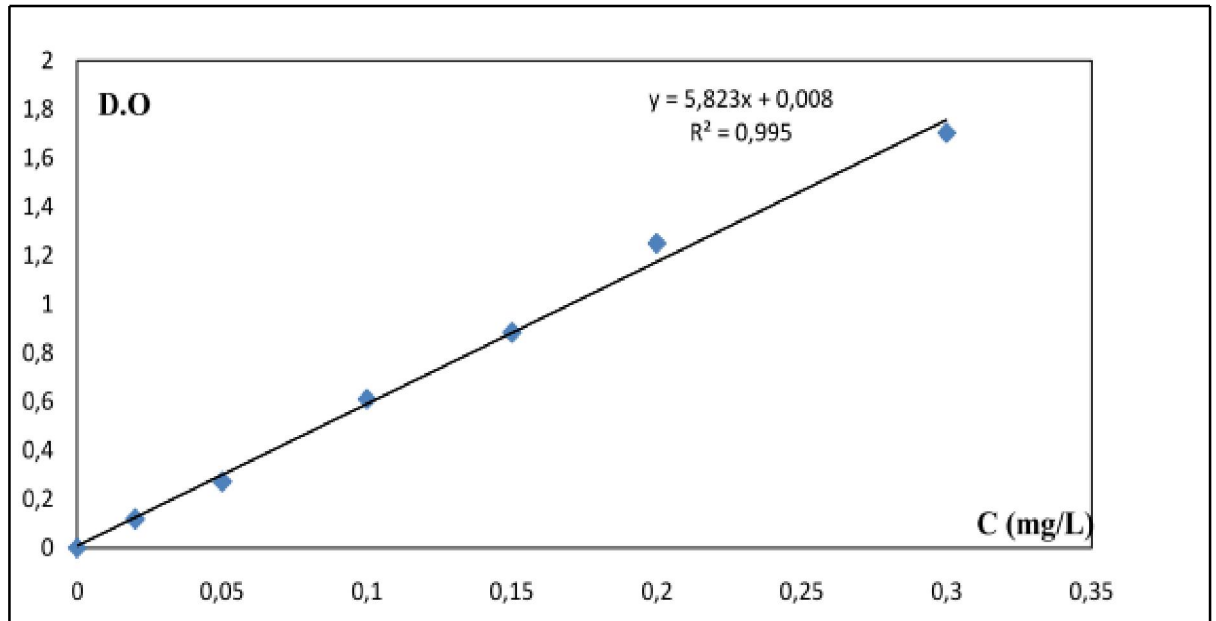


Fig. 3.1 : Courbes d'étalonnage des nitrites

3.2 Azote ammoniacal

Mode opératoire

Dans une série de fioles de 50ml; introduire de la solution étalon d'azote ammoniacal (100 mg.L⁻¹) préalablement diluée au dixième, les volumes suivants : 0- 1- 2- 5-10- 15- 20 mL. Compléter à 50ml avec de l'eau distillée et ajouter 2ml de la solution de tartrate double de sodium et de potassium et mélanger. Ajouter 2mL de réactif de Nessler et mélanger à nouveau. Attendre 10 min et effectuer les mesures par le spectrophotomètre à la longueur d'onde de 420 nm.

Préparation des solutions

- **Solution étalon**

Dissoudre 297g de chlorure d'ammonium dans de l'eau distillée et amener à 1000 mL dans une fiole jaugée.

- **Réactif de Nessler**

- Traiter une solution de 50g de iodure de potassium dans 35mL d'eau par une solution saturée de chlorure de mercure (II) jusqu'à ce qu'un précipité subsiste ;
- Ajouter en suite 400mL de solution d'hydroxyde de sodium 9N. Ajuster à 1000 mL dans une fiole jaugée ;
- Laisser reposer et décanter.

- **Tartrate double de potassium et de sodium**

- Dissoudre 500g de tartrate double de potassium et de sodium dans 1000mL d'eau distillée chaude ;
- Après refroidissement, ajouter 50mL de réactif de Nessler. Laisser reposer 2 jours et filtrer ce qui permet d'éliminer les ions ammonium présents dans l'eau ou dans le réactif.

Tableau 3.2 : Courbe d'étalonnage de l'azote ammoniacal.

C(mg/L)	0	0,2	0,4	1	2	3	4
D.O	0	0,027	0,059	0,150	0,311	0,520	0,702

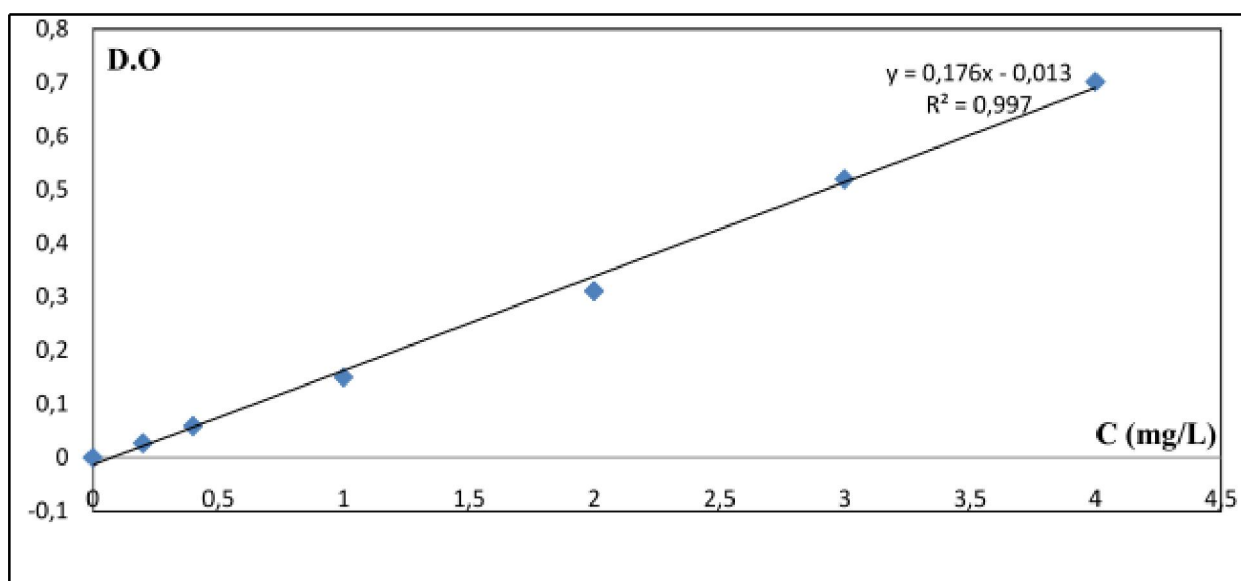


Fig. 3.2 : Courbe d'étalonnage de l'azote ammoniacal.

Nitrates

Mode opératoire

Dans une série de fioles jaugées ; introduire successivement les volumes suivants de la solution étalon (5mg.L^{-1}): 0-1-2-3-4-6ml puis ajouter dans chaque fiole les volumes suivants de l'eau distillée : 10-9-8-7-6-4 ml, ensuite ajouter 1ml de la solution de salicylate de sodium dans chaque fiole : les concentrations correspondantes sont respectivement : 0-0,5-1-1,5-2-3 en (mg.L^{-1}). Prendre 10 mL de la solution étalon diluée (5 mg.L^{-1}). Ajouter 2 à 3 gouttes de NaOH à 30%. Evaporer à sec au bain marie entre 75 et 88°C, puis laisser refroidir. Reprendre le

résidu pour 2 mL de H₂SO₄ et laisser au repos 10 min. Ajouter 15 mL d'eau distillée et 15mL de tartrate double de sodium et de potassium. Effectuer les mesures de la D.O par le spectrophotomètre à une longueur d'onde de 400 nm. Doser de la même façon la solution du sol.

Préparation des réactifs

- Solution de salicylate de sodium à 0,5% ;
- Solution d'hydroxyde de sodium à 30% ;
- H₂SO₄ concentré ;
- Tartrate double de sodium et de potassium ;
 - Hydroxyde de sodium (400 g) ;
 - Tartrate de sodium et de potassium (60 g) ;
 - Eau distillée (1000mL) ;

Laisser refroidir avant de compléter à 1000ml, cette solution doit être conservée dans un flacon de polyéthylène.

- Solution étalon : diluer la solution mère de nitrite de potassium (100 mg/L) à 5 mg/L.

Tableau 3.3 : courbe d'étalonnage des nitrates.

C(mg/L)	0	0,5	1	1,5	2	3
D.O	0	0,158	0,338	0,496	0,678	0,997

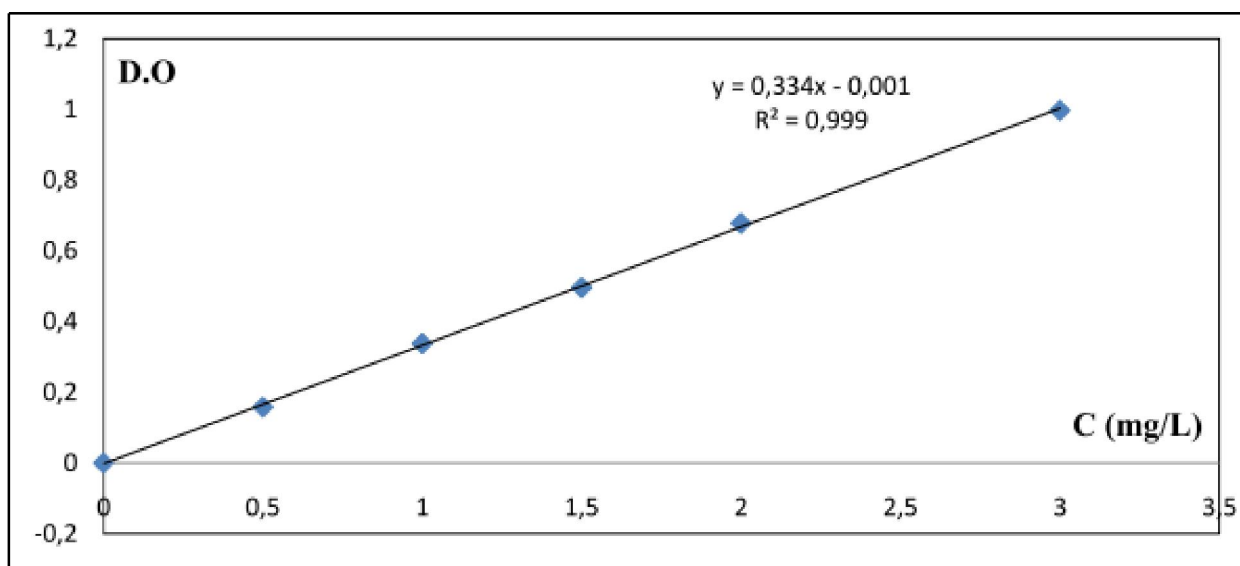


Fig. 3.3 : Courbe d'étalonnage des nitrates.

Phosphore

Mode opératoire

Introduire dans une série de fioles jaugées de 25mL les volumes suivants : 0- 1- 5- 10- 15- 20 mL de la solution étalon de phosphore à 1mg.L⁻¹. Compléter le volume

avec de l'eau distillée. Ajouter 1mL d'acide ascorbique à (20g.L⁻¹) et agiter. Puis 4ml de réactif combiné, mélanger soigneusement, attendre 30min pour la stabilisation de la coloration. Effectuer les mesures à la longueur d'onde de 880nm. Suit le même protocole décrit précédemment pour déterminer la concentration des orthophosphates de la solution du sol. Les résultats sont regroupés dans le tableau 3.4.

- **Solution étalon**

Peser 0,219g de KH₂PO₄ séché à l'étuve à 105 °c pendant 1h , ajouter 1mL d'acide sulfurique dans une fiole de 100 mL, puis compléter avec de l'eau distillée .

Prélever 20 mL de cette solution et compléter à 1000 mL par l'eau distillée.

- **Réactif combiné**

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

Tableau 3.4 : Courbe d'étalonnage du phosphore.

C(mg/L)	0	0,05	0,25	0,5	0,75	1
D.O	0	0,006	0,026	0,065	0,093	0,128

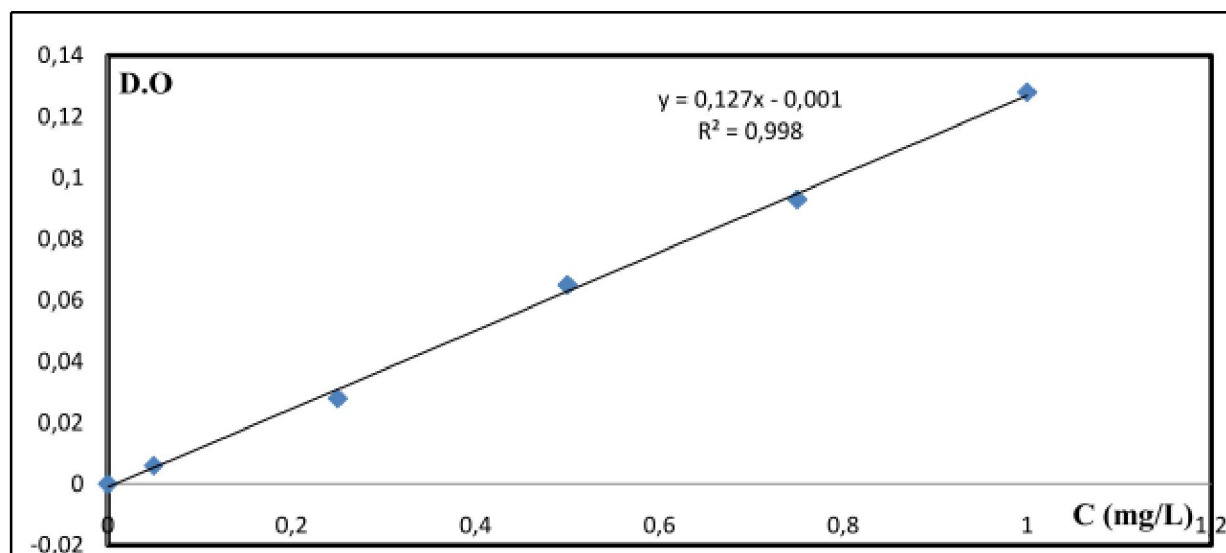


Fig. 3.4 : Courbe d'étalonnage du phosphore.

ANNEXE 4 : DOSAGE DU PHENOL EN ULTRAVIOLET

La méthode consiste à préparer des solutions étalons de phénol à des concentrations connues (5, 10, 20, 40, 60, 80 et 100 mg.L⁻¹) et à mesurer les densités optiques (D.O) correspondantes. On porte sur un graphe les valeurs de D.O en fonction des concentrations des solutions de phénol. La pente du graphe ainsi obtenue nous permet de déterminer la concentration de la solution inconnue.

Tableau 4 : Courbe d'étalonnage de la solution de phénol.

C(mg/L)	100	80	60	40	20	10	5	1	0
D.O	1,507	1,219	0,910	0,614	0,313	0,152	0,08	0,015	0

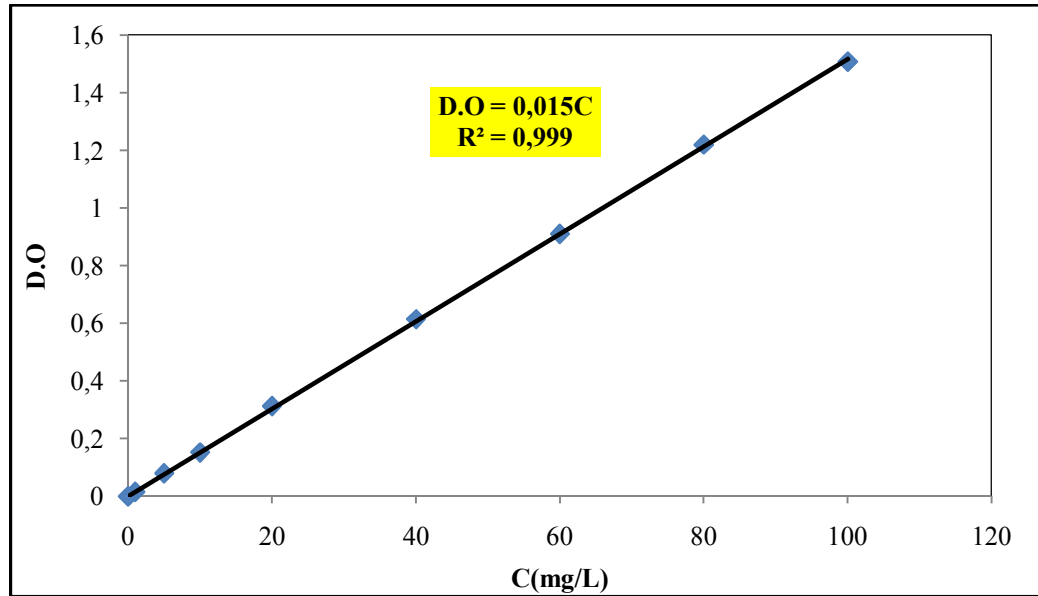


Fig. 4 : Courbe d'étalonnage du phénol dans l'Ultraviolet.

ANNEXE 5 : DOSAGE DU PHENOL PAR LA METHODE DU 4-AMINO ANTIPYRENE

Mode opératoire

Solution 4-amino-antipyrène (ALDRICH) à 20g/l (flacon en verre teinté, bouchon, Rôdé) doit être conservé à l'abri de l'air et de l'humidité. La solution à 20g/l peut être conservée pendant plusieurs mois.

- Solution ferricyanure de potassium (MERCK) à 20g/l.
 - Pour 1 L de solution tampon :
 - Dissoudre dans 700 ml d'eau :
 - 34 g de NH_4Cl (MERCK);
 - 200 g tartrate double de Na et K (ANALAR TRADE MARK) ;
 - 15ml d'ammoniac concentré ;
 - Compléter à 1 L et ajuster le PH à 9,5 au PH- mètre avec NH_3 concentré (MERCK).
 - Solution du phénol (MERCK) à 100 mg.L^{-1} « solution mère»
- Cette méthode a une limite de détection du phénol de 5 mg/L .
- Préparation de la courbe d'étalonnage :
 - Préparer une gamme de dilutions de la solution phénolique allant de 0 à 5 mg/L .
 - Pour chaque dilution ajouté les volumes suivants :

- 5 mL de la solution tampon
- 1 mL de la solution du 4 amino-antipyrène
- 2 mL de la solution ferricyanure de potassium.

Les résultats de la courbe d'étalonnage sont portés dans le tableau 5 :

Tableau 5 : courbe d'étalonnage du phénol.

C(mg/L)	0	0,494	0,978	1,655	2,168	2,507	3,001	3,466	4,076	4,501	4,850
D.O	0	0,051	0,101	0,171	0,224	0,259	0,31	0,358	0,421	0,465	0,501

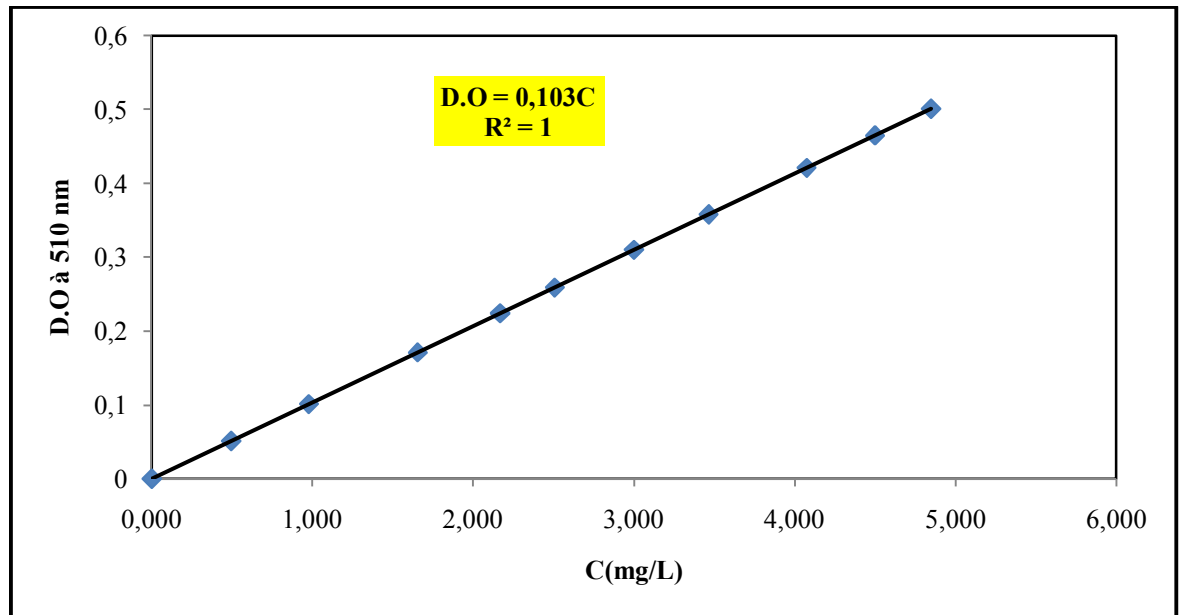


Fig. 5 : Courbe d'étalonnage du phénol.

ANNEXE 6 : RESULTATS EXPERIMENTAUX DES ESSAIS DE PERCOLATION DE L'EAU SUR SOLS SECS

Sols stériles

- Sol 1
 - ($\varepsilon=0,43$).

Tableau 6.1 : Evolution du temps d'infiltration en fonction de la hauteur des colonnes.

H(cm)	Temps d'infiltration (min)					
	5	10	15	20	35	50
4			1,02		3,98	6,17
8	0,15	0,33	0,75	1	2,45	4,67
12	0,12	0,3	0,61	0,93	2,28	3,83

Tableau 6.2: Evolution du temps d'infiltration en fonction de la profondeur pour une charge d'eau $\Delta H=4\text{cm}$.

H(cm) h(cm)	Temps d'infiltration pour une $\Delta H=4\text{cm}$		
	15	35	50
5	0,13		0,17
10	0,55		0,53
15	1,02	0,82	1,17
20		1,52	1,82
35		3,98	3,82
50			6,17

Tableau 6.3 : Evolution du temps d'infiltration en fonction de la profondeur pour une charge d'eau $\Delta H=8\text{cm}$.

H(cm) h(cm)	Temps d'infiltration pour une $\Delta H=8\text{cm}$				
	10	15	20	35	50
5	0,12		0,12	0,08	
10	0,33	0,43	0,35	0,33	0,37
15		0,75	0,63	0,63	0,73
20			1	1,02	1,15
35				2,45	2,6
50					4,42

Tableau 6.4 : Evolution du temps d'infiltration en fonction de la profondeur pour une charge d'eau $\Delta H=12\text{cm}$.

H(cm) h(cm)	Temps d'infiltration pour une $\Delta H=12\text{cm}$				
	10	15	20	35	50
5	0,07	0,083	0,083	0,07	0,08
10	0,3	0,33	0,33	0,3	0,32
15		0,62	0,58	0,58	0,6
20			0,93	0,98	0,98
35				2,28	2,22
50					3,88

➤ ($\varepsilon=0,40$).

Tableau 6.5 : Evolution du temps d'infiltration en fonction de la hauteur des colonnes.

H(cm)	5	20	50
Temps d'infiltration (min)	0,25	1,62	6,87

Tableau 6.6 : Evolution du temps d'infiltration en profondeur.

h(cm)	Temps d'infiltration pour une $\Delta H=4\text{cm}$	
	20	50
5	0,15	0,17
10	0,50	0,48
15	1,07	0,92
20	1,62	1,4
35		4,14
50		6,87

Sol 2 non stérile ($\varepsilon=0,34$)

Tableau 6.8 : Evolution du temps d'infiltration en fonction de la hauteur des colonnes.

H(cm)	5	20	50
Temps d'infiltration (min)	0,27	7,88	36,6

Tableau 6.9 : Evolution du temps de percolation en profondeur.

h(cm)	Temps d'infiltration pour une $\Delta H=4\text{cm}$	
	20	50
5	0,48	0,3
10	0,88	1
15	4,82	3,92
20	7,88	8,35
35		18,73
50		36,6

ANNEXE 7 : RESULTATS EXPERIMENTAUX DES ESSAIS DE PERCOLATION DE L'EAU SUR SOLS SATURÉS

Sol 1 ($\varepsilon=0,40$, $\Delta H=4\text{cm}$).

Tableau 7.1 : Evolution du débit recueilli à la sortie des colonnes pour le sol 1 stérile.

H (cm)	Débit recueilli Q (mL/min)	
	5	50
Temps (h)		
1,4	68	72
2,4	72	76
3,67	69	70
4,67	58	76
5,67	64	68
22,85	51	51
27,35	34	47
27,6	32	47

Tableau 7.2 : Evolution du débit recueilli à la sortie des colonnes pour le sol 1 non stérile.

H (cm) Temps (h)	Débit recueilli Q (mL/min)	
	5	50
0,25	38	30
1,42	32	32
2,42	28	30
3,42	24	28
4,42	24	28
4,42	22	28
21,05	26	32
22,05	24	32
23,05	22	30
24,05	22	32
25,05	20	30
26,05	22	28
27,05	20	28
28,05	20	26
29,05	18	26
45,05	14	18
46,05	12	18
47,05	12	18
48,05	12	18
49,05	14	18
50,05	12	18
117,5	10	18
118,5	10	18

Tableau 7.3 : Variations des débits du sol 1 stérile et non stérile.

H (cm)	5		50	
Temps (min)	1.4	28	1.4	28
Q (ER-S) (mL.min ⁻¹)	68	32	72	47
Q (ER-NS) (mL.min ⁻¹)	32	20	32	26
$\Delta Q/Q$ (%)	52,94	37,50	55,56	44,68

Sol 2 ($\epsilon=0,34$, $\Delta H=4\text{cm}$).

Tableau 7.4 : Evolution du débit recueilli à la sortie des colonnes pour le sol 2 sans ajout de N et P à l'eau de robinet.

H (cm) Temps (h)	Débit recueilli Q (mL/min)	
	5	50
0,75	12	7
16,87	8	7
42,2	6	4
71,7	2	6
97,2	2	5

Tableau 7.5: Evolution du débit recueilli à la sortie des colonnes pour le sol 2 avec ajout de N et P à l'eau de robinet.

H (cm) Temps (h)	Débit recueilli Q (mL/min)	
	5	50
2,07	14	16
3,9	15	15
24,4	10	11
25,9	10	10
28,32	9	11
50,99	9	15
99,12	7	13
119,04	3	12
123,12	3	11
124,08	2	9

Tableau 7.6 : Variations des débits du sol 2 non stérile avec addition de l'azote et du phosphore à l'eau de robinet et sans addition.

H (cm)	5		50	
Temps (min)	2	100	2	100
Q (ER-NS) ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	14	7	16	13
Q (ER-NS+N et P) ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	12	2	7	5
$\Delta Q/Q$ (%)	14,29	71,43	56,25	61,54

Tableau 7.8 : Evolution de l'humidité du sol 1 en profondeur.

H (cm) Profondeur du sol h (cm)	Humidité du sol (%)			
	5	20	35	50
2,5	29,65			
7,5		19,38	17,28	10,75
17,5		24,88		
22,5			20,66	13,62
32,5			26,53	
37,5				19,39
47,5				29,30

ANNEXE 8 : RESULTATS DES ESSAIS EN BATCH DE LA SOLUTION DE PHENOL

Tableau 8.1 : Etude cinétique de l'adsorption du phénol sur le sol 1

t (h)	0	0,083	0,167	0,333	0,667	1	2	4
C(mg.L ⁻¹)	100	100	100	100	100	100	100	100

Tableau 8.2 : Etude cinétique de l'adsorption du phénol sur le sol 2

t (h)	0	0,083	0,167	0,333	0,667	1	2	4	6
C(mg.L ⁻¹)	100	100	98,84	97,86	95,26	93,54	83,87	83,25	83,34

Tableau 8.3 : Capacité d'adsorption du sol 2

C ₀ (mg.L ⁻¹)	10	20	40	60	80	100
C (mg.L ⁻¹)	8,82	15,6	32,92	50,29	67,36	83,55
q (mg.Kg ⁻¹)	11,18	44	70,08	97,1	126,4	164,5
ln C	2,17	2,74	3,49	3,91	4,21	4,42
ln q	2,41	3,78	4,24	4,57	4,83	5,10
1/C	0,113	0,064	0,030	0,019	0,014	0,011
1/q	0,0894	0,0227	0,0142	0,0102	0,0079	0,0061

ANNEXE 9 : RESULTATS DE LA PERCOLATION DE SOLUTION DE PHENOL EN CONTINU

Sol 1

- ($\varepsilon=0,38$, $\Delta H=4\text{cm}$).

Tableau 9.1 : Evolution de la concentration du phénol en fonction du temps pour différentes hauteurs de sol.

H(cm) Temps (min)	Concentration du phénol à la sortie des colonnes (mg/L)			
	5	20	35	50
6	93,59	6,34	2,2	1,25
37	100	100	98,59	69,23
92	100	100	100	100

- ($\varepsilon=0,36$, $\Delta H=4\text{cm}$).

Tableau 9.2 : Evolution de la concentration du phénol en fonction du temps pour H=5cm.

Temps(h)	0	0,15	0,48	0,98	1,48	2,48	3,48
C(mg.L ⁻¹)	0	92,52	95,85	96,31	98,37	100	100

Tableau 9.3 : Evolution de la concentration du phénol en fonction du temps pour H=20cm.

Temps(h)	0	0,23	0,56	1,06	1,56	2,56	3,56
C(mg.L ⁻¹)	0	30,95	94,35	95,31	95,85	100	100

Tableau 9.4 : Evolution de la concentration du phénol en fonction du temps pour H= 35cm.

Temps(h)	0	0,31	0,64	1,14	1,64	2,64	3,64
C(mg.L ⁻¹)	0	5,71	54,76	95,03	98,37	100	100

Tableau 9.5 : Evolution de la concentration du phénol en fonction du temps pour H=50cm.

Temps(h)	0	0,4	0,73	1,23	1,73	2,73	3,73
C(mg.L ⁻¹)	0	3,47	4,42	90,14	95,99	98,78	100

Sol 2

- ($\varepsilon=0,34$, $\Delta H=4\text{cm}$, sans ajout de N et P).

Tableau 9.6: Evolution de la concentration du phénol en fonction du temps pour (H=5 cm et H=20 cm).

Temps(h)	0	0,25	0,52	1,52	2,47	3,24	4,49	4,66	5,99
C(mg.L ⁻¹) H=5cm	0	12,47	21,16	41,51	89,18	94,93	100	100	100
C(mg.L ⁻¹) H=20cm	0	6,99	11,44	35,41	63,77	77,06	100	100	100

Tableau 9.7 : Evolution de la concentration du phénol en fonction du temps (H=35 cm et H=50 cm).

Temps(h)	0	0,33	0,85	1,85	2,85	3,85	4,85	5,85	6,85
C(mg.L ⁻¹) H=35cm	0	6,51	10,21	27,9	57,12	69,11	100	100	100
C(mg.L ⁻¹) H=50cm	0	0,68	9,52	19,04	39,45	63,97	95,27	100	100

Tableau 9.8 : Quantités du phénol retenu dans le sol.

H(cm) Profondeur du sol h(cm)	Quantités du phénol retenu dans le sol (mg.Kg ⁻¹)			
	5	20	35	50
2,5	12,59			
7,5		6,35	13,02	1,26
32,5			16,61	
47,5				19,01

- ($\varepsilon=0,34$, $\Delta H=4\text{cm}$, avec ajout de N et P à l'eau de robinet).

Tableau 9.9 : Evolution de la concentration du phénol du sol 2 à la sortie de la colonne H=50cm.

Temps(h)	0,03	0,33	1,58	3,9	5,58	23,17	28,79	46,84	51,84	70,81	75,81	92,81
C(mg.L ⁻¹)	1,36	8,1	13,4	59,8	100	100	100	100	88,35	60,19	57,28	55