



Ecole Nationale Polytechnique



Ecole Doctorale : Ingénierie et Environnement.

Option : Biotechnologie et Environnement.

Laboratoire de Biotechnologie et de Génie des Procédés

Département de Génie de l'Environnement

Mémoire de Magistère en Biotechnologie et Environnement.

Présenté par

Farid AGOULLAL

Ingénieur d'État en Génie Biologique.

Université des Sciences et de la Technologie HOUARI BOUMEDIENE.

Thème :

Traitement du sol pollué par des hydrocarbures par la combinaison d'un procédé biologique et d'un procédé d'oxydation avancée.

Soutenue le 20 /12 / 2011 devant le jury composé de :

Mr. BENYOUSSEF E.H.	Professeur, ENP	Président du jury
Mr. MAMERI N.	Professeur, ENP	Rapporteur
Mr. LOUNICI H.	Professeur, UMMTO	Examineur
Mm. ABDI N.	Maitre de Conférence/A, ENP	Examinatrice
Mm. CHEMLAL R.	Doctorante, ENP	Invitée

Année 2011



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

J'atteste qu'il n'y a d'autre divinité en dehors d'Allah, et que Mohamed est Son Serviteur et Son Messager.

Remerciements

Les manipulations qui font l'objet de ce mémoire on été réalisées au sein du laboratoire des Biotechnologies Environnementales et de Génie des Procédés (BIOGEP) de l'Ecole Nationale Polytechnique (ENP) d'Alger, diriger par Mr. le Professeur N. MAMERI, à qui, j'adresse mes sincères remerciements pour avoir accepté de me faire partie de son équipe de recherche. Je vous salue Monsieur pour vos conseils qui m'ont encouragé dans les moments difficiles.

J'adresse l'expression de ma vive reconnaissance à Mr. A. BALI, Professeur à l'ENP d'Alger et Coordonnateur de l'Ecole Doctorale " Ingénierie & Environnement "; qu'il trouve ici l'expression de mes vives reconnaissances, l'ensemble des enseignants et responsables de cette école doctorale.

Je ne pourrais oublier de remercie notre invitée R. CHEMLAL pour son suivie durant toute la période de mon passage au laboratoire des BIOGEP, pour ces aides et pour ces conseils précieuses, je la salue pour sa patience et

aussi pour m'avoir supporté durant le stage, je lui souhaite une très bonne continuation.

Je tiens à témoigner ici ma respectueuse reconnaissance à Mr. E.H. BENYOUSSEF, Professeur à l'ENP, pour l'intérêt qu'il apporte à mon travail en acceptant d'examiner ce mémoire et de présider ce jury.

Je remercie tout particulièrement Monsieur LOUNICI H. Responsable de Laboratoire des Biotechnologies Environnementales & de Génie des Procédés (BioGeP) et Professeur à l'UMMTO, pour sa disponibilité, son amabilité et son analyse critique de mon travail lors de nombreuses occasions. Je le remercie pour sa compréhension et ses encouragements moraux sur tous les plans scientifiques et humains, Je lui suis profondément reconnaissant de m'avoir conseillée et d'avoir accepté d'examiner ce mémoire et de faire partie de ce jury.

Je tiens également à remercier Madame N. Abdi, Maitre de Conférences /A à l'ENP pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'examiner ce travail et de faire part de jury.

Milles mercis :

... à l'ensemble des étudiants de la promotion 2008/2009 des quatre options de l'Ecole doctorale, plus particulièrement l'option Biotechnologie & Environnement.

Merci enfin et surtout à tous mes proches amis pour leur bonne humeur, leur sincérité, leur gentillesse et leur fidélité. Merci donc à Boumehira Ali Zinedine, Bouhenna Mustapha, Chami Amin, Mokhtari Moussa, Hariti M'hemed et Kherat Mohamed.

... aux agents et personnels de l'Ecole Nationale Polytechnique, qui ont contribué par leur aide à ce travail.

Dédicace

Je dédie ce travail

*A mes vrais amis ; mes très chers parents
qui ont veillé à m'encourager et à me faire
confiance. Je prie Allah pour qu'Il les garde
et protège.*

*A mes très chères sœurs précieuses une par
une, à Yasmin, ainsi qu'à mon petit GRAND
frère Mohamed, que Allah les protège.*

A toute ma grande famille.

*A tous mes amis et chers confrères, qui ont
prié pour la réussite de ce travail.*

AGOUILLAL Farid.

Table des matières

Introduction	10
Première partie : Etude bibliographique	
1 La pollution des sols par les hydrocarbures	12
1.1 Le sol	
1.1.1 Définition et généralités	
1.1.2 Types de pollution du sol	14
1.1.3 Risques environnementaux d'un sol pollué	15
1.2 La démarche générale de la réhabilitation d'un site pollué	16
1.2.1 L'étude des sols	
1.2.2 L'évaluation des risques	
1.2.3 Le traitement du site, si nécessaire	
1.3 Généralités sur les hydrocarbures pétroliers (HP)	17
1.3.1 Le pétrole et ces composés	
1.3.2 Propriétés physicochimique des HP	18
1.3.2.1 Devenir des HP dans le sol	19
1.3.2.2 Principaux paramètres régissant le transfert des polluants dans le sol	20
1.3.3 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)	21
1.3.4 Toxicité des HP	
1.3.4.1 Biotransformation des HP dans l'organisme	23
1.3.4.2 Le risque de cancer	24
2 Bioremediation des sols	27
2.1 Démarche globale pour la décontamination des sites pollués	
2.2 Principe de classement des différentes techniques de dépollution	28
2.2.1 Classement en fonction de la nature des procédés employés	
2.2.2 Classement en fonction du lieu de traitement	
2.2.3 Classement en fonction du devenir des polluants	29
2.3 Les différentes méthodes de dépollution	
2.3.1 Les procédés physico-chimiques	
2.3.2 Les traitements thermiques	31
2.3.3 Les méthodes de confinement	

2.3.4	Les procédés biologiques	32
2.3.4.1	La phytodépollution	
2.3.4.2	La bioremédiation	
2.4	Configurations des procédés biologiques	34
2.4.1	Technologies in situ	35
2.4.2	Les technologies ex situ	
2.5	Procédé Biopile : Principe et maturité	36
2.5.1	Description et Moyens matériels	37
2.5.2	Données nécessaires au dimensionnement	38
2.5.3	Efficacité et facteurs limitant	
2.6	Aspect moléculaire de la Biodégradation des hydrocarbures	39
2.6.1	Biodégradation des hydrocarbures aliphatiques	40
2.6.2	Biodégradation des hydrocarbures aromatiques	41
2.6.3	Micro-organismes dégradeurs des hydrocarbures	42
2.7	Paramètres de contrôle d'un procédé de bioremédiation	
2.7.1	Teneur en oxygène	43
2.7.2	Humidité du sol	
2.7.3	pH du sol	44
2.7.4	Température	
2.7.5	Biodisponibilité des polluants	
2.8	Choix de la méthode de dépollution	45
2.9	Vue sur la réglementation Algérienne en termes de protection des sols	47
3	Les procédés d'oxydation avancée pour le traitement des effluents aqueux	48
3.1	Les procédés d'oxydation avancée	
3.1.1	Généralités sur Les procédés d'Oxydation Avancées	
3.1.2	Les radicaux hydroxyles	
3.1.3	Applications, efficacité et choix des POA	50
3.2	La photocatalyse Hétérogène sur TiO ₂	53
3.2.1	Principe de la photocatalyse hétérogène sur le Dioxyde de Titane	
3.2.2	Photochimie et photocatalyse	54
3.2.3	Les mécanismes moléculaires et les étapes d'une dégradation photocatalytique de composés organiques	55

3.2.3 .1	Production de paires électron / trou	56
3.2.3 .2	Séparation des électrons et des trous	
3.2.3 .3	Réactions d'oxydation et de réduction intéressantes pour la dépollution	
3.2.3 .4	Dégradation des molécules organiques	57
3.2.4	Effet des paramètres opérationnels de la vitesse de dégradation par photocatalyse	58
3.2.4. 1	La masse de catalyseur	
3.2.4.2	La surface spécifique	
3.2.4.3	La nature du composé à oxyder	
3.2.4.4	La concentration initiale en substrat	59
3.2.4.5	La longueur d'onde	
3.2.4. 6	Le flux lumineux	
3.2.4 .7	Influence du pH	
3.2.5	Modèle cinétique usuel en photocatalyse hétérogène	60
3.3	Le dioxyde de titane	61
3.3.1	TiO ₂ comme photocatalyseur	
3.3.2	Mise en œuvre du TiO ₂	62
3.3.3	Les propriétés physico-chimiques et formes allotropiques du TiO ₂	
3.3.4	Profil toxicologique général du nanomatériau du TiO ₂	65
4	Coagulation électrochimique appliquée au traitement des eaux usées	67
4.1	Principe d'électrocoagulation	
4.2	Déstabilisation des suspensions colloïdales par l'électro- coagulation	68
4.2 .1	Coagulation-floculation	69
4.2.2	Théorie de la double couche	70
4.2.3	Électrocoagulation et principales lois de l'électrolyse	
4.3	Connexions électriques dans les cellules électrochimiques	71
4.4	Mécanismes réactionnels de l'électrocoagulation : cas des électrodes en fer	72
4.5	Formation d'hydroxydes de fer	73
4. 6	Électrocoagulation vis-à-vis de la matière organique	74
4.6.1	Phénomène chimique	75
4.6.2	Processus électrolytique	
4.6.2.1	Oxydation directe	

4.6.2.2	Oxydation indirecte	
4.6.3	Impact sur la matière organique	
4.7	Efficacité du procédé d'électrocoagulation	76
4.7.1	Avantages	
4.7.2	Limites de l'électrocoagulation	77
4.7.3	Evaluation et coût énergétique	
Deuxième partie : Matériel et méthodes		
5	Démarche expérimentale	78
5.1	Mise en œuvre de la biopile témoin « B ₀ »	
5.1.1	Caractérisation microbiologique et physicochimique du sol pollué	
5.1.2	Préparation de la préculture dans un bioréacteur agité	
5.1.3	Description de l'installation de la biopile	80
5.1.4	Démarrage et conduite de la biopile : les conditions opératoires	
5.2	Biopile couplée à la photocatalyse hétérogène sur TiO ₂ supporte sur film de fibres de verre « B ₁ »	
5.2.1	Description et montage du réacteur photochimique	
5.2.2	Lancement d'un traitement de lixiviat sur le lit photocatalytique	81
5.3	Biopile couplée à l'électrocoagulation par électrodes bipolaires en fer « B ₂ »	82
5.3.1	Montage du réacteur électrochimique	
5.3.2	Préparation des électrodes	83
5.3.3	Conduite de l'électrocoagulation	
5.3.4	Conduite de couplage des procédés	84
6	Méthodes d'analyse	86
6.1	Paramètres liés à la biopile	
6.1.1	Analyse microbiologique	
6.1.2	Le taux d'humidité (%H)	
6.1.3	Détermination du pH	
6.1.4	La teneur en HP totaux dans le sol	
6.1.5	La matière organique	87
6.1.6	L'azote total	
6.1.7	Le phosphore assimilable	88
6.2	Paramètres liés à la photocatalyse hétérogène et à l'électrocoagulation	

6.2.1	Ajustement du pH	
6.2.2	Extraction liquide/liquide et dosage des HP dans le lixiviat subit au traitement par photocatalyse et par électrocoagulation	
Troisième partie : Résultats et discussion		
7	Traitement du sol par Biopile	89
7.1	Caractéristiques physicochimiques	
7.2	Biodégradation des HP dans le sol	
7.2.1	Charge microbienne du sol	
7.2.2	Diversité microbienne du sol	90
7.3	Evolution de la teneur des HP dans la Biopile témoin	
7.4	Evolution du rapport C/N/P au cours du traitement	93
8	Dégradation photocatalytique des HP dans le lixiviat de la biopile B₁	94
8.1	Taux de photodégradation	
8.2	Estimation des temps fractionnaire du taux de photodégradation des HP des divers lixiviats	98
8.3	Estimation du couplage Biopile-Photocatalyse dans le sol de B ₁	99
9	Traitement par Electrocoagulation Bipolaire Pulsé du Lixiviat issu de la biopile B₂	100
9.1	Intensité du courant optimale	
9.2	Efficacité d'élimination des HP par ECBP	
9.3	Evolution de la turbidité et de la conductivité du lixiviat au cours du traitement	101
9.4	Effet du pH initial du lixiviat et de l'inversion de polarité	102
9.4.1	pH initial du lixiviat	
9.4.2	Inversion de la polarité et sa fréquence : durée de pulsation	104
9.5	Estimation du couplage à l'ECBP dans le sol	
Conclusions et perspectives		106
Références bibliographies		

Table des figures

1.1	La complexité externe et interne du sol (GOBAT J M., 2003).	13
1.2	Démarche d'évaluation des risques sur un site pollué (Costes J.M., Druelle V., 1997).	17
1.3	Métabolisation du benzo[a]pyrène par l'organisme (Lodovici et al., 2004).	24
1.4	Activation du récepteur AhR par ses ligands (dioxine, hydrocarbures aromatiques) conduisant à différents effets transcriptionnels ou interférentiels (AFSSET et INSERM, 2008).	25
2.1	Stratégie des mesures de gestion d'un site pollué (Nathanail et al., 2002)	28
2.2	Schéma de principe du bioterre.	37
2.3	Résultats d'un traitement biologique par terre, de terres polluées par HAP provenant d'un site d'ancienne usine à gaz (Costes J.M., Druelle V., 1997).	39
2.4	Minéralisation d'un polluant organique (cas d'un hydrocarbure C_nH_m) (Ballerini D, 1992)	40
2.5	Triangle de la biodégradation (Suthersan S., 1997).	43
2.6	Eléments constitutifs du choix de la technique de traitement (Boivin et Ricour, 2005).	45
2.7	Schéma des paramètres entrant dans le dimensionnement des travaux (Boivin et Ricour, 2005).	46
2.8	Coût global d'une opération de traitement (BRGM, 2010).	46
3.1	Quelques caractéristiques du radical hydroxyle (Thomas Oppenländer, 2003).	48
3.2	Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles.	49
3.3	Technologies de traitement des eaux usées selon leurs teneurs en DCO	50
3.4	Principaux systèmes d'oxydation avancée.	50
3.5	La transition d'un électron de la couche de valence vers la couche de conduction d'une particule de semi-conducteur suite à une excitation photonique.	54
3.6	Lumière UV dans le spectre électromagnétique.	54
3.7	Spectre de la lumière avec la zone d'action du TiO_2 .	55
3.8	Principe de la photocatalyse hétérogène avec un semi-conducteur (T. Morikawa et al, 2001)	55
3.9	Réactions de réduction (a) et d'oxydation (b) pouvant avoir lieu en surface de TiO_2 .	57
3.10	Mécanisme de dégradation photocatalytique dans une particule de semi-conducteur (J. McCormick, 2006).	57
3.11	Le cycle catalytique de la réaction de réarrangement de A en B. (Guisnet M., Naccache C., 2004).	58
3.12	Evolution du nombre annuel de publications traitant de TiO_2 comme photocatalyseur.	62
3.13	Structures cristallines anatase et rutile du dioxyde de titane (NIOSH, 2011).	63
3.14	Schéma simplifié de la transformation de phase de TiO_2 en fonction de la température de calcination (Zhang et al., 2006).	64
3.15	Vues au MEB de dioxyde de Titane sur fibres de cellulose (N. Barka, 2008).	65
4.1	Schéma des mécanismes de l'électrocoagulation avec des électrodes métalliques (Holt et al., 2001).	68
4.2	Relation entre les bases scientifiques et les paramètres opératoires de l'électrocoagulation sur le diagramme de Venn.	69
4.3	Potentiel électrique de particules colloïdales (Bensadok, 2007).	70
4.4	Arrangement des cellules et correspondance électrique.	72
4.5	Corrosion de Fer en contact avec l'eau.	73
4.6	Fractions et répartition molaires du fer II, fer III et de produits d'hydrolyse de fer dissous en fonction de pH (Duan et Gregory 2003).	74

5.1	Schéma représentatif de la Biopile.	79
5.2	Photographie du réacteur photochimique.	81
5.3	Photographie du réacteur électrochimique.	82
5.4	Schéma représentatif du procédé d'électrocoagulation	83
5.5	Schéma représentatif du couplage des procédés.	84
7.1	Photographie montrant la présence des champignons dans le sol à décontaminer.	89
7.2	Diversité microbienne au sein du sol de la biopile témoin (<i>Dilution</i> 10^{-5}).	90
7.3	Evolution de la teneur des HP dans la Biopile témoin.	91
7.4	Teneur en HP dans la masse totale du sol de la biopile témoin (6Kg) au début et après 13 semaines de traitement.	92
8.1	Evolution de la teneur en HP dans le lixiviat de la première semaine au cours de la photodégradation. $C_0=2,08\text{g/l}$.	94
8.2	Taux d'élimination des HP dans le lixiviat de la première semaine. $C_0=2,08\text{g/l}$.	95
8.3	Evolution de la teneur des HP dans le lixiviat de la 2 ^{ième} , 4 ^{ième} et 6 ^{ième} semaine. $C_0=0,7\text{g/l}$.	96
8.4	Rendement de photodégradation des HP dans le lixiviat de la 2 ^{ième} , 4 ^{ième} et 6 ^{ième} semaine. $C_0=0,7\text{g/l}$.	96
8.5	Evolution de la teneur des HP dans le lixiviat de la 3 ^{ième} et 5 ^{ième} semaine. $C_0=0,3$ et $0,2$ respectivement.	97
8.6	Taux d'élimination des HP dans le lixiviat de la 3 ^{ième} et 5 ^{ième} semaine. $C_0=0,3$ et $0,2$ respectivement.	98
8.7	Evolution de la fraction résiduelle des HP dans le sol de la biopile (B1) couplée à la Photocatalyse.	99
9.1	Courbe de polarisation du lixiviat issu de la biopile B2.	100
9.2	Abattement de la turbidité normalisée du lixiviat de B ₂ durant L'électrocoagulation.	101
9.3	Evolution de la conductivité électrique du lixiviat durant le traitement.	102
9.4	Effet du pH initial sur Le temps d'abattement total des HP du lixiviat.	103
9.5	Effet de L'inversion de polarité et de sa fréquence sur le temps d'abattement total des HP du lixiviat.	103
9.6	Fraction résiduelle des HP dans le sol de la biopile B ₂ de la 11 ^{ième} à la 14 ^{ième} semaine.	104
9.7	Concentrations résiduelles des HP dans le sol des trois biopiles.	105

Liste des tableaux

1.1	les principaux constituants du sol (d'après Soltner., Robert M., 1996).	14
1.2	Propriétés physico-chimiques et toxique de quelques HAP (Hailwood et al., 2001).	22
2.1	Classification des techniques de traitements des sites selon le principe des procédés employés (Gan S. et al., 2009; Simonnot M.O., Croze V., 2002).	30
3.1	Efficacité des procédés d'oxydation avancée (Baig S., Mouchet P., 2010)	52
7.1	Paramètres physicochimiques du sol à traiter.	89
7.2	Rapport C/N/P pour les huit premières semaines.	93
8	Résultats récapitulatifs des T25, T50, T75, T90 et T100.	98

Liste des Abréviations

BC: Bande de conduction

BV : Bande de valence

BaP : benzo[a]pyrène

CAP : composés aromatiques polycycliques

COV : composés organiques volatils

DCO : Demande Chimique en Oxygène ERO : espèces réactives de l'oxygène

EC: Electro Coagulation

ECBP: Electro Coagulation Bipolair Pulsée

FET : Facteurs d'Equivalence Toxique

fCO : fraction en carbone organique

GN: Gélose Nutritive

HAP : les hydrocarbures aromatiques polycycliques

HP : hydrocarbures pétroliers

K_{oc} : coefficient de partage carbone organique – eau

MES : Matières En Suspension

MO : matière organique

MOD : matière organique dissoute

NTU : Turbidité Normalisée

PCB : polychlorobiphényles

POA : Procédés d'Oxydation Avancés

UFC : Unités Formant Colonie

UV : Ultra-Violet

%H: taux d'humidité

Introduction

Connues pour leur intérêt industriel et leur implication dans le développement économique des pays qui les possèdent, les hydrocarbures pétroliers et leurs dérivés constituent des composés organiques qui se distribuent d'une manière ubiquitaire dans l'environnement.

Les HP sont des composés organiques de structure chimique impliquant la présence d'un noyau aromatique jusqu'à six noyaux, Ils sont des composés réactifs et présentent un risque de toxicité plus ou moins élevé pour l'homme, cela en fonction de leur structure et de leurs dérivés libérés dans le corps humain après leurs métabolisation par le système Cytochrome P450c des cellules du foie. Ils sont reconnus pour induire de nombreux effets toxiques chez l'animal (hépatique, hématologique, immunologique), et/ou des effets sur la reproduction ainsi que des effets génotoxiques et cancérogènes (**Muntaz et al, 1995. Doornaert et al, 2003. Rollin et al, 2005. T. Agarwal, 2009**).

La pollution de l'environnement par ces composés se manifeste essentiellement dans les eaux superficielles et souterraines, mais aussi dans les divers horizons des sols. La pollution des sols par les HP semble être peu intéressée par les études et la réglementation en vigueur, cependant avant de gagner les nappes phréatiques, les polluants organiques en générale et les HP en particulier, passent à travers ce milieu de structure hétérogène et de composition complexe et se lient plus ou moins fortement avec les constituants du sol. Cela met la lumière sur l'importance de l'élimination totale ou partielle des HP présente dans le sol (**L. Helian et al, 2010**).

Bien que les HP soient fortement liés aux couches superficielles riches en matière organique, ils sont également retrouvés dans les couches les plus profondes du sol, caractéristique d'un phénomène de lessivage (**Wild et Jones, 1995. Wilcke, 2000**). Les taux de lessivage des HP estimés dans des sols issus de sites pollués est de 0,009-0,14 mg/m/a (**Jones et al, 1989**).

Ces auteurs indiquent que le transport des HP lourds se ferait par l'intermédiaire de la matière organique dissoute (MOD) des sols ou par association à des particules. Cette idée est reprise dans la littérature car le transport des HP est décrit par des modèles prenant en compte le solide, une phase dissoute et une phase associée aux particules ou aux colloïdes (**Johnson et Amy, 1995**). La MOD peut agir comme un "transporteur" de HP, facilitant ainsi leur mobilité. Cependant, chaque type de MO n'a pas le même effet sur le transport. En effet, Totsche et al. (1997) ont montré que la portion hydrophile de la MO est mobile par rapport aux groupements hydrophobes.

En fonction du principe de base d'élimination des HP dans le sol, divers filières de traitement se présentent (**S. Gan et al, 2009. J. Pichtel, 2007. V. Croze, 2000 ; P. Roudier, 2004**) ; Ainsi, la bioremédiation avec ses différents procédés offre des solutions de dépollution d'efficacité approuvée. Parmi ces procédés, la biopile exige la présence d'une biomasse microbienne de plus de 10^7 UFC/g du sol, qui est responsable de la dégradation

biocatalytique des HP dans le sol, et nécessite un rapport en teneur de C/N/P de 100/10/1. **(A.K. Haritash et al, 2009. Anders R et al, 2005. D. Ballerini, 1999).**

Au cours du procédé Biopile, on assiste au phénomène de lixiviation due essentiellement à l'ajustement de la teneur en humidité entre 15-25% de poids du sol ; le lixiviat ainsi récupéré contient toujours une fraction du polluant du sol (HP) qui peut être éliminé par d'autres techniques de dépollution des rejets liquides, comme les procédés d'oxydation avancés incluant le procédé de photocatalyse hétérogène qui se base sur l'utilisation de divers minéraux de transition comme catalyseur ZnO, CeO₂, BaTiO₃, CdS, ZnS.

Le dioxyde de titane (TiO₂) est l'un des semi-conducteurs les plus utilisés et les plus répandus dans la littérature, ce procédé nécessite un apport d'énergie lumineuse soit naturelle (ensoleillement) ou par rayonnement aux UV à divers intensités (de 254 à 380 nm).

(J. C. Crittenden et al, 1997. M. N. Chong et al, 2010).

Les procédés électrochimiques se basant sur les phénomènes d'électroflotation/coagulation permettent aussi de répondre à l'objectif d'élimination des composés organiques telle que les HP présents dans les rejets industriels liquides. Les électrodes utilisées lors de l'électrocoagulation sont de diverses natures et le mode de leur agencement offrent des multiples combinaisons et des choix bien précis, parmi lesquelles, l'agencement bipolaire d'électrodes en fer semble très utilisé pour la dépollution des lixiviats chargés en composés pétroliers telle que des HP **(S. Tripathi, 2009. Y.O.A. Fouad et al, 2009).**

Dans le but d'améliorer les rendements d'abattement des polluants organiques présents dans le sol, de nouvelles filières dites 'Hybrides' visant le traitement du sol et de son lixiviat, sont récemment étudiées et leur mise en œuvre semble avoir un avenir prometteur **(S. Gan et al, 2009. B. Guieysse et al, 2004. M. T Alcántara et al, 2009).**

Le couplage des procédés de bioremédiation du sol aux procédés d'oxydation avancés et aux procédés électrochimiques de traitement de son lixiviat peut être envisagé dans le cadre de la présente étude.

Ainsi, les objectifs visés sont :

- D'une part, l'étude de l'efficacité de la biopile en procédant par la biostimulation de la biomasse microbienne préexistante dans le sol à traiter.
- D'autre part, l'étude de l'efficacité de la Photocatalyse Hétérogène en présence de TiO₂, et de l'électrocoagulation bipolaire pulsée pour le traitement du lixiviat provenant de la Biopile.
- Enfin, l'étude de la faisabilité du couplage Biopile-Photocatalyse /Électrocoagulation dans le but d'accentuer le rendement d'abattement des HP totaux dans le sol, par rapport au traitement biologique seul.

Première partie :
Etude bibliographique

Chapitre 1

La pollution des sols par les hydrocarbures

1.1 Le sol

Le sol est un milieu dynamique et complexe, soumis à des influences climatiques différenciées et à des processus chimiques, physiques et biologiques. Il représente une interface entre les différents milieux, c'est un lieu de transfert de particules et de polluants vers les hydrosystèmes (**Pansu et al, 1998; Bliefert et Perraud, 2004., Lecoz et al, 1998**).

1.1.1 Définition et généralités

Le sol peut être défini comme la couche la plus externe qui recouvre la croûte terrestre, composée de particules minérales, de matière organique, d'eau, d'air et d'organismes vivants. Il se forme sous l'effet de l'altération de la roche-mère (minéraux primaires) soumise à des agressions physico-chimique, mécaniques et climatiques (température, humidité...) et biologiques (**Stegmann et al., 2001**).

Comme interface entre l'atmosphère et la lithosphère, le sol assure de nombreuses fonctions essentielles pour la préservation de la vie et de l'activité humaine ; c'est le substrat nécessaire pour la croissance végétale et animale et le support de toute production agricole, il sert comme couche protectrice et filtrante nécessaire pour garder propre les réserves d'eaux souterraines (**Lawrence K., 2010**).

Interface avec l'atmosphère en recevant les pluies acides et en contrôlant en partie l'effet de serre ; Interface avec l'eau dont il détermine la qualité (phosphate, nitrates, pesticides) ; bioréacteur vis-à-vis des déchets organiques ou accumulateur des éléments traces toxiques ou des radionucléides.

Le sol est un système polyphasique hétérogène et complexe. Il est composé d'une phase solide représentée par les particules du sol, une phase liquide représentée par l'eau du sol (qui peut être enrichie en de nombreux composés et particules) et une phase gazeuse constituée par l'air emprisonné dans le sol. La figure 1.1 illustre les interactions fonctionnelles et structurales entre le sol et les milieux extérieurs.

Les sols sont des milieux dont les modes de fonctionnement sont définis par des interactions complexes entre constituants-solutions et organismes vivants qu'ils renferment (voir tableau 1.1). Ils possèdent la particularité de contenir des minéraux secondaires (argiles, oxydes) à grande surface spécifique et charges de surface permanentes et/ou variables, anioniques ou cationiques, qui leurs confèrent une grande réactivité chimique et physicochimiques.

Les matières organiques qui s'y trouvent (acides humiques, acides fulviques, humines, polysaccharides) en renouvellement permanent (apport par la végétation, biotransformation-minéralisation en tant que source de carbone et d'énergie pour les micro-organismes), possèdent aussi, tout comme les argiles et les oxydes, des propriétés colloïdales et des charges de surface qui sont autant de sites d'échange et de complexation efficaces. Les micro-organismes ont aussi des propriétés colloïdales (cas des bactéries) et des charges de surface (bactéries et champignons) qui sont semblables à celles des matières organiques. Par ailleurs, leurs activités métaboliques interviennent fondamentalement dans le contrôle des conditions acido-basiques, des conditions redox, la production de ligands et donc les propriétés physiques, physicochimiques et chimiques des sols.

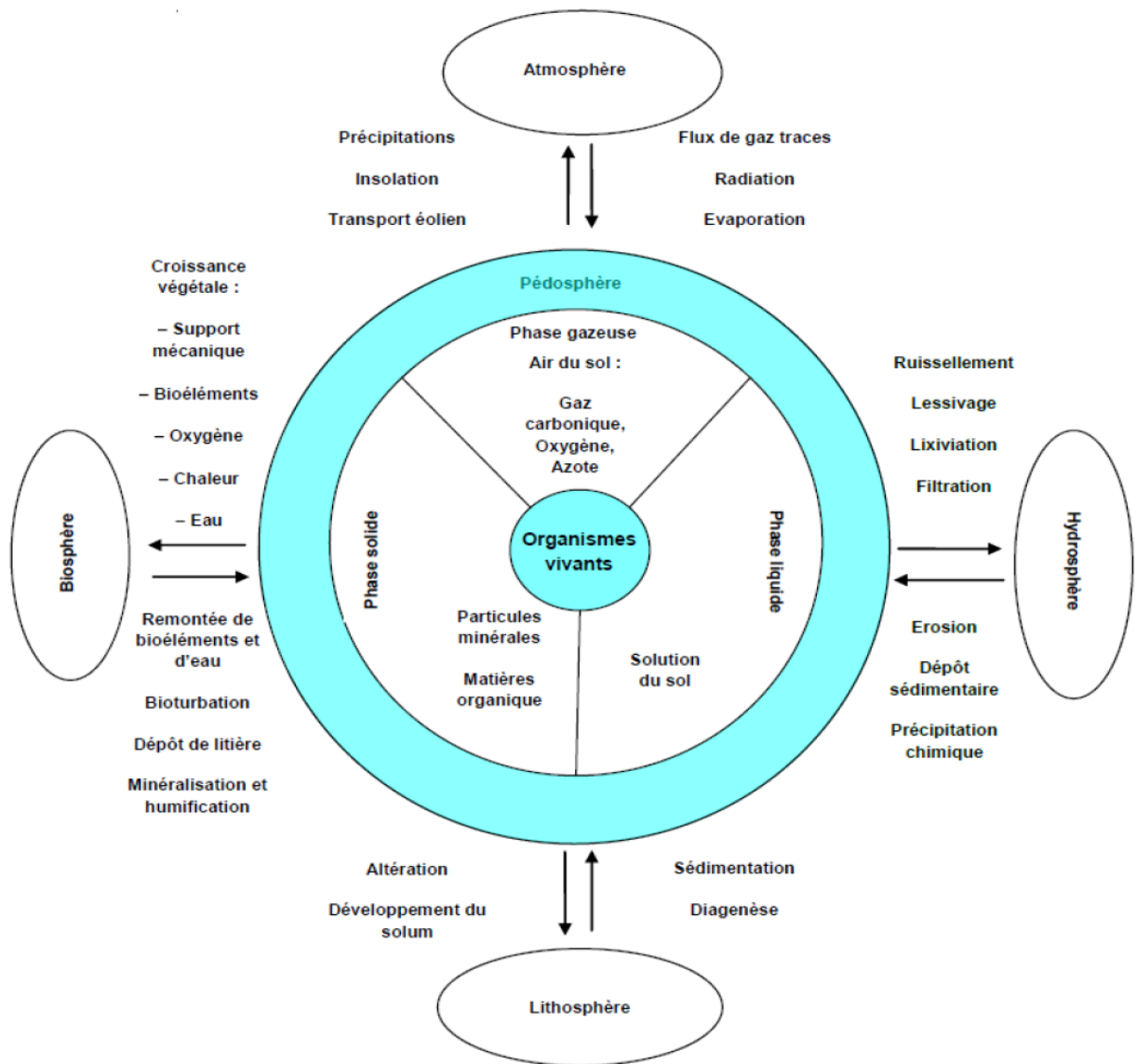


Fig.1.1 : La complexité externe et interne du sol (GOBAT J M., 2003).

La présence de constituants spécifiques très réactifs dans le sol, ainsi que ses propriétés, le rendent un véritable réacteur physico-chimique ; de plus, il s'agit d'un milieu vivant qui se comporte dans certaines conditions comme un réacteur biologique (**Robert M., 1996**).

Nous ne présenterons pas dans cette partie une description détaillée des différentes classifications des sols, mais nous nous contenterons de présenter les deux fractions intervenant principalement dans la sorption des HP, à savoir les fractions organique et minérale.

Tab.1.1 : les principaux constituants du sol (d'après Soltner., Robert M., 1996).

Phase	Constituants solides		Constituant liquides (solution du sol) ≈ 25%	Constituants gazeux (atmosphère du sol) ≈ 25%
	Minéraux ≈ 45%	Organiques ≈ 5%		
Origine	Désagrégation physique et altération biochimique des roches	Décomposition des êtres vivants	Précipitation, nappes, ruissellement	Air hors sol, matières en décomposition, respiration
Critères de classement	Taille (granulométrie) Qualité (minéralogie)	Etat (vivants, morts) Qualité chimiques (originelle, transformée)	Origine (météorique, phréatique) Etat physique (potentiel hydrique) Qualité chimique	Origine (air, organismes) Qualité chimique
Catégories	Selon granulométrie • squelette (>2 mm) • terre fine (<2 mm) Selon minéralogie • quartz • minéraux silicatés • minéraux carbonatés	• organismes vivants • organismes morts • matières organiques héritées : cellulose, lignine, résines • matières organiques humifiées : acides fulviques et humiques, humines	• eau • substances dissoutes : glucides, alcools, acides organiques et minéraux, cations et anions	• gaz de l'air : N ₂ , O ₂ , CO ₂ • gaz issus de la respiration et de la décomposition des organismes : CO ₂ , H ₂ , CH ₄ , NH ₃

- La fraction minérale est principalement constituée de minéraux primaires (quartz, feldspaths, micas ...) et de minéraux secondaires, les oxydes métalliques ou les argiles (**Duchaufour, 2001**). Généralement, cette fraction n'intervient pas ou peu dans la sorption des HP sauf quand la fraction en carbone organique (fCO) du sol est faible, c'est à dire lorsque $fCO < 0,001$ (**Schwarzenbach et Westall, 1981 ; Murphy et al ; 1990 ; Schlautman et Morgan, 1994 ; Mader et al ; 1997 ; Hwang et al., 2003**).
- La fraction organique est formée en grande partie de cellulose et d'hémicellulose, de lignine et de tanins en plus faibles pourcentages, venant du matériel décomposé. Cette matière organique (MO) contient également de petites quantités de protéines et des fragments d'hydrates de carbone, des composés aminés, phénoliques ou aromatiques issus de l'activité biologique (**Pignatello, 1998**). D'autres types de molécules peuvent entrer dans la composition de la MO du sol, tels que les acides gras, qui sont incorporés à la matrice organique par estérification (**Gobé et al; 2000**).

1.1. 2 Types de pollution du sol

Les polluants organiques des sols proviennent principalement de trois ensembles d'activités : industrielles (production d'énergie, métallurgie, industrie chimique...), urbaines (transport, gestion et traitement des déchets), et agricoles (utilisation de produits phytosanitaires).

Mis à part les aliphatiques et les pesticides, d'autres polluants organiques sont largement rencontrés dans les sols : les composés organiques volatils (COV), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les polychlorobiphényles (PCB) (**Barriuso, 1996**).

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

1) des pollutions ponctuelles ou accidentelles, se caractérisant par des déversements très localisés (pollution localisée), dans l'espace et dans le temps, d'un nombre limité de produits à des concentrations élevées.

2) des pollutions diffuses, impliquant des polluants à faibles concentrations sur de grandes surfaces, c'est le cas de la pollution des sols par les polychlorobiphényles (PCB) et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) provenant de dépôts atmosphériques ou des pollutions dues aux pesticides lors de leur usage agricole.

1.1. 3 Risques environnementaux d'un sol pollué

À côté des grandes lois existant dans le domaine de l'air et de l'eau, les sols apparaissent comme un secteur moins bien pris en compte par les politiques environnementales. C'est pourtant un secteur à ne pas négliger, du fait de sa proximité avec l'activité humaine et des risques qui en découlent.

Trois propriétés importantes du sol doivent être considérées pour l'appréciation de ces risques, car :

- le sol est un milieu de transfert situé en interface avec les milieux aquatiques (eaux de surface et souterraines), l'atmosphère et la biosphère ;
- il peut être contaminé sur de longues périodes, voire en permanence, par des agents biologiques ou chimiques, minéraux ou organiques qui s'accumulent plus ou moins selon les cas et, de façon réversible, peu ou prou ;
- ses modifications s'effectuent avec des constantes de temps beaucoup plus longues que pour les autres milieux.

Un site pollué présente un risque pour les populations si, impérativement, se trouvent combinés simultanément les trois éléments suivants :

- une **source de pollution**, aussi appelée « potentiel de danger », ou « terme source » ;
- des **voies de transfert**, c'est-à-dire des possibilités de mise en contact direct, ou indirect, des polluants de la source avec les populations avoisinantes, par les eaux souterraines, les eaux superficielles, les envols de poussières, les transferts vers les produits alimentaires, les émissions de vapeurs ;
- la présence de **personnes exposées** à cette contamination.

L'impact à l'extérieur d'un site pollué concerne, généralement, les eaux souterraines. Les usages qui en sont faits (captage d'eau potable, arrosage des cultures, ...) peuvent conduire à des expositions directes des populations (par ingestion) ou indirectes (contamination des cultures, ...).

Un sol pollué représente trois types de risques environnementaux :

- mise en contact direct des polluants avec l'occupant du sol (par exemple, jeux d'enfants sur un site pollué) ;
- lessivage des polluants par les eaux d'infiltration et transfert des polluants vers les eaux souterraines et superficielles (pollution possible des ressources en eaux) ;
- réintroduction des polluants dans la chaîne alimentaire par les végétaux et les organismes vivants du sol (**Riviere, 1979**).

1.2 La démarche générale de la réhabilitation d'un site pollué

Les polluants organiques tels que les HP, peuvent être retrouvés dans les sols de certains anciens sites industriels. Cela peut être le cas des sites d'anciennes usines à gaz. Même si aucune conséquence sur la santé humaine n'a été signalée et même si les risques paraissent virtuels, le principe de précaution rend nécessaire de s'occuper des risques liés à ces anciens sites industriels.

La démarche générale de la réhabilitation d'un ancien site passe nécessairement par les 3 étapes suivantes (**Vercamer P., H.P. Nguyen., J.P. Faccendini, 1996; Wilson SC., Jones KC., 1993**) :

1.2.1 L'étude des sols

L'étude des sols comporte classiquement une recherche historique qui permet de situer sur le terrain l'emplacement des unités de production, de traitement et de stockage des anciennes usines qui ont pu se succéder sur le site ; une recherche documentaire pour identifier les caractéristiques de l'environnement à prendre en compte pour ensuite évaluer les risques et enfin des investigations de terrain avec réalisation de sondages, pose de piézomètres et analyses chimiques pour mieux connaître la géologie et l'hydrogéologie du site, localiser et quantifier la pollution dans le sol, dans la nappe et éventuellement dans l'air de bâtiments présents sur le site.

1.2.2 L'évaluation des risques

Cette étude a pour objectif d'évaluer l'impact réel des polluants rencontrés, à court et long terme, sur l'homme et sur l'environnement.

Elle permet à l'ensemble des acteurs impliqués dans la réhabilitation (exploitant du site, pouvoirs publics, entreprise de dépollution, etc.) de prendre les décisions quant au devenir du site et aux éventuelles mesures préventives et curatives à appliquer.

C'est elle qui permet de relativiser la toxicité intrinsèque des produits et leurs concentrations, en tenant compte d'autres paramètres, tout aussi importants, que sont par exemple l'accessibilité aux produits, le confinement des produits, la présence de population exposée, le bruit de fond, etc.

Pour qu'il y ait un risque sur un site, il faut qu'il y ait à la fois une source, une cible et des phénomènes de transfert de la source vers la cible (**Luthy RG et al., 1994**).

La démarche d'évaluation des risques mise au point ; est itérative et peut nécessiter l'utilisation d'équations simplifiées ou de modèles mathématiques plus complexes ; comme le montre la figure 1.2, elle peut comporter jusqu'à 3 étapes, et nécessitant souvent des investigations complémentaires ciblées sur l'objectif recherché : évaluation de la mobilisation de la pollution ou évaluation des risques sanitaires.

1.2.3 Le traitement du site, si nécessaire

Le traitement du site est fonction des résultats de l'évaluation des risques et du devenir du site.

La réhabilitation d'un site comprend classiquement :

- la vidange des ouvrages de stockage ;
- l'élimination ou le confinement des polluants ayant un impact sur la santé humaine et l'environnement ;
- la surveillance ultérieure du site.

Un échantillonnage maîtrisé et réfléchi permet de minimiser les risques d'erreurs lors de ces trois étapes (**Caron S., Carmant S., 1997**).

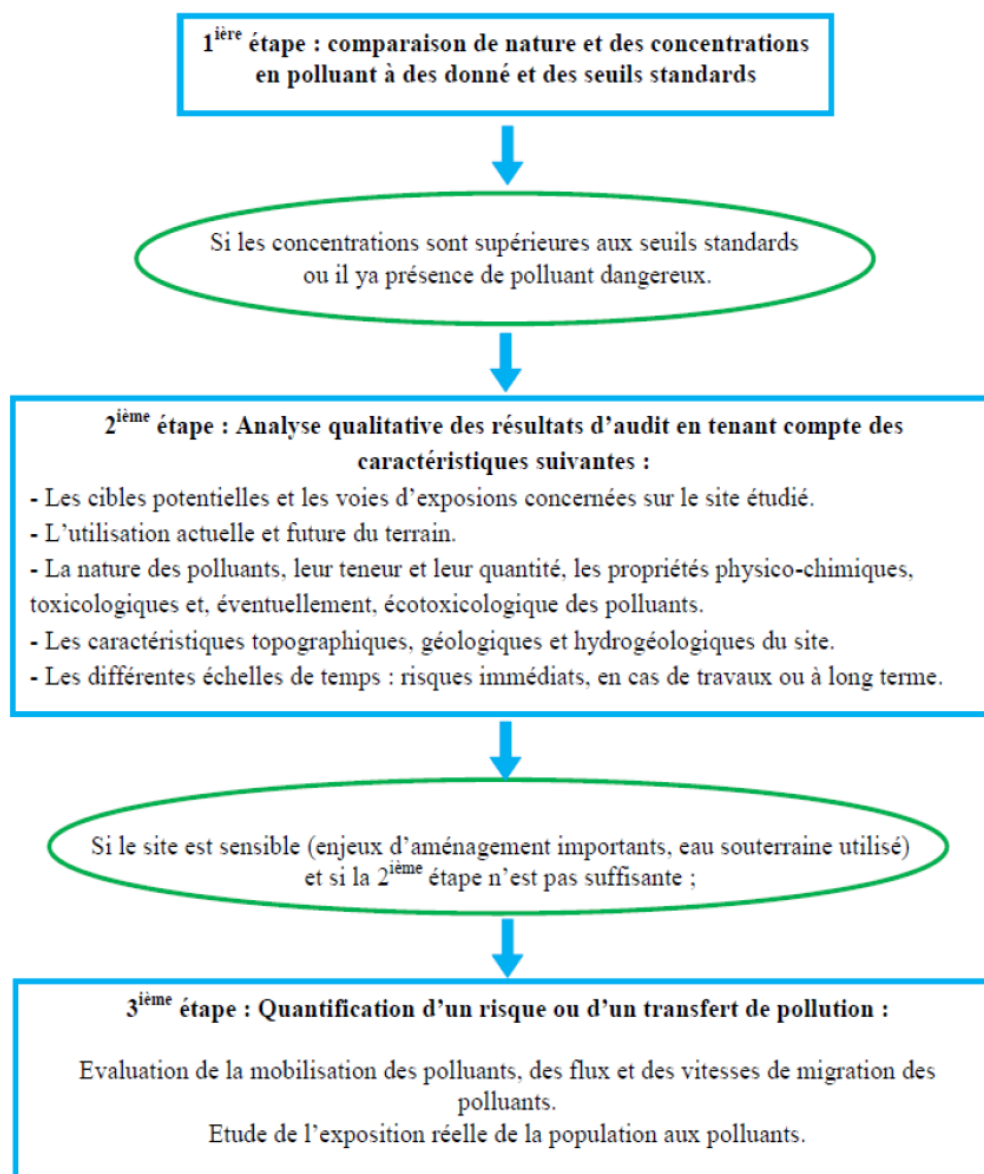


Fig.1.2 : Démarche d'évaluation des risques sur un site pollué
(Costes J.M., Druelle V., 1997).

1.3 Généralités sur les hydrocarbures pétroliers (HP)

Dans ce chapitre, une présentation générale des HP (origines, classification, propriétés, devenir, toxicité...) permettra, de mieux comprendre pourquoi la présence de certains de ces polluants même à des concentrations traces dans les milieux naturels est problématique.

1.3.1 Le pétrole et ces composés

Le pétrole brut est un mélange complexe de plusieurs composés chimiques formés par l'enterrement et la transformation des organismes marins pendant des centaines de milliers d'années. Le processus de transformation implique la température et la pression, il est catalysé par les constituants minéraux de la croûte terrestre telle que les aluminosilicates.

Selon son origine, la composition chimique du pétrole brut et ses propriétés varient d'une région à une autre ; Le pétrole brut de la Mer du Nord est plus léger que celui de Venezuela.

Parmi les constituants du pétrole brut, 98% est organique.

Les trois principaux groupes d'hydrocarbures qui le forment sont : les aliphatiques, les cycloalcanes, et les aromatiques.

Les aliphatiques (paraffines): incluant les *n*-alcanes (à chaîne linéaires) et les *iso*-alcanes (à chaînes latérales) dans lesquels les atomes de carbones sont attachés aux atomes d'hydrogène ou aux autres atomes de carbone. Elles comprennent de 60 à 90 % des hydrocarbures du pétrole brut. À température ambiante, les hydrocarbures saturés d'un nombre de carbone inférieur à 5 sont des gaz ; Ceux avec 5 à 17 ou 18 carbones sont liquides. Les paraffines de 20 à 30 atomes de carbones par molécule, sont des solides et considéré comme des cires. À haute température elles fusionnent en solution et se solidifient à basse température.

Les cycloalcanes (naphtenes) : Ces composés saturés sont similaires aux alcanes mais sont organisés en cycles. Chaque cycle contient une ou plusieurs chaînes paraffiniques ou un groupe d'alcane.

Les aromatiques : Ces composés contiennent un ou plusieurs cycles aromatiques avec des configurations alternées de doubles liaisons. Les aromatiques à un cycle incluent le benzène, le toluène, l'éthyle-benzène, et le xylène, sont désignés sous le nom des BTEX. Le naphthalène, anthracène, pyrène, et coronène possèdent deux, trois, cinq, et six noyaux, respectivement, et font partie des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) parmi lesquels existe des composés cancérogènes. En plus des hydrocarbures purs, quelques autres composés organiques du pétrole brut renferment des petites quantités d'oxygène, d'azote et de soufre. Les exemples de ces composés organiques hétéroatomiques incluent les phénols et les thiophènes. Les deux groupes représentatifs sont les résines (PM<700-1.000) et les asphaltène (PM, 1.000- 10.000).

Le pétrole brut est utilisé rarement à son état non raffiné, il est sujet aux processus de distillation fractionnaire pour être séparé en fractions légères, lesquels sont utilisés comme combustibles. Le gasoil, par exemple, comprends seulement les composés de C- 4 à C-10 et peut contenir plus de 30% d'oléfines qui sont des composés à double liaisons et à chaînes linéaires, ou des hydrocarbures cycliques obtenus par le processus de craquage catalytique.

1.3.2 Propriétés physicochimique des HP :

Une fois émis dans l'environnement, le devenir des HP est fonction de leurs propriétés physico-chimiques, car elles permettent de prévoir leur comportement avec la terre et les différents milieux et d'établir les meilleures conditions d'extraction et de stockage des échantillons de terre, mais encore d'avoir une idée en ce qui concerne leur éventuelle élimination (**Angenault S. et al., 2007**); ainsi les principaux paramètres à considérer sont les suivants :

- la **solubilité dans l'eau** définit la concentration maximale d'un composé à se dissoudre dans l'eau au moment où l'eau et le composé sont en équilibre ;
- la **densité et la viscosité** du liquide par rapport à l'eau ;
- la **volatilité** «La pression de vapeur saturante » : plus la pression de vapeur d'un composé est faible, plus sa température d'ébullition est élevée. Comme les pressions de vapeur ne sont connues que pour un nombre restreint de produits, l'évaluation de la capacité à se volatiliser des composés est estimée à partir de leurs températures d'ébullition ;

— la **stabilité biochimique et/ou photochimique** : le temps de demi-vie d'un composé dans la terre représente le temps après lequel une partie de 50 % de la quantité initiale du composé est dégradée.

Les potentialités de persistance d'un composé dans la terre sont importantes, si son temps de demi-vie est important ;

— l'**affinité avec l'eau** (polarité, hydrophobie) : la polarité d'un polluant influe sur la manière dont il se fixe dans les sols, et notamment sur la matière organique. Elle va influencer sur la manière dont le composé est mobilisé par l'eau de pluie ou dont il en est extrait lors des opérations de dépollution. Elle participe aussi à sa biodisponibilité et à son potentiel de bioaccumulation ;

— l'**adsorption** (la capacité à être piégé) : le coefficient de partage carbone organique – eau (le K_{oc}) définit la distribution d'un composé entre les phases solide et liquide d'un sol. Il est le rapport entre la quantité de substance adsorbée par unité de masse de carbone organique et la concentration qui reste en solution à l'équilibre. Il caractérise donc la tendance d'un composé à être retenu par la matière organique des sols : plus le K_{oc} est élevé, plus le composé tend à quitter l'eau pour se fixer sur la matière organique qui est présente en proportions variables dans l'ensemble des sols ;

— la **constante d'ionisation acide-base** (pKa) : elle caractérise la capacité des composés à s'ioniser dans les sols dont le pH se trouve entre 5 et 8. Un composé acide, dont le pKa est inférieur à 3-4 est mobile dans les sols ; alors qu'un composé basique avec un pKa supérieur à 10 reste présent dans la terre.

— la **thermo-sensibilité** : degré d'aptitude d'un composé à réagir sous l'action d'une élévation de température. En ce qui concerne les explosifs, il est impératif de connaître la température qui correspond à leur point de déflagration.

A ces propriétés physicochimiques vient s'ajouter un autre paramètre important, à savoir la biodisponibilité des HP, qui sera abordé au chapitre sur la bioremediation des sols.

1.3.2.1 Devenir des HP dans le sol

Le devenir des HP émis dans l'environnement, notamment leurs modes de transport et de dispersion, leur transformation et leur évolution ultime, est un élément essentiel d'évaluation de la pollution due à ces composés.

Une fois déposés sur la couche superficielle du sol, les HP sont susceptibles d'être affectés par certains phénomènes tels que la volatilisation, la migration, l'absorption par des plantes, l'adsorption à des particules de matière organique ou la dégradation microbologique (**Pichard, 2002**).

_ La volatilisation ne semble avoir une influence que sur les HP à deux et trois cycles (**Wild et al, 1990**).

_ La migration des HP de la couche superficielle vers les couches inférieures est un phénomène particulière minime dépendant des caractéristiques du sol et touchant de manière non sélective l'ensemble des HP (**Jones et al, 1989**).

_ L'élimination des HP, suite à une absorption par les plantes, est très faible. Wild *et al.* (1992) ont montré que quelques HP de bas poids moléculaire (phénanthrène, fluorène) peuvent se retrouver dans les végétaux, après analyse de plantes poussées sur des champs amendés au préalable. Les HP trouvés dans les parties aériennes proviennent de dépôts atmosphériques tandis que les HP retrouvés dans les racines et les tubercules peuvent être absorbés à partir du sol.

_ Différents auteurs ont noté que des concentrations élevées en HP sont associées à des particules contenant des fortes teneurs en matières organiques.

_ La biodégradation semble être un des facteurs importants de l'évolution des HP

De manière générale, on peut dire que le devenir des HP est fonction de leurs caractéristiques physicochimiques (les HP de haut poids moléculaire sont les plus résistants) mais également des caractéristiques intrinsèques du sol (pH, pourcentage en matière organiques) ainsi que de son historique (adaptation de microorganismes).

1.3.2.2 Principaux paramètres régissant le transfert des polluants dans le sol

Le comportement et le devenir des polluants est complexe et est fonction (**Colin, 2000; Clarke *et al.*, 1994**):

- des conditions de déversement et de la quantité déversée ;
- des conditions spatiotemporelles de pression et de température dans le sol et des conditions climatiques ;
- des variations verticales de perméabilité et la porosité qui influenceront principalement le transport du polluant dans la phase liquide mobile dans laquelle il est dissout (advection) ;
- de la saturation en eau (perméabilité relative) ;
- du temps de contamination et de l'activité biologique du milieu souterrain ;
- de la complexité des mélanges, les fractions les plus légères pouvant se déplacer plus rapidement que les composés les plus lourds et les plus visqueux qui restent liés à la matrice du sol.

L'importance et la cinétique de chacun de ces phénomènes de migration ou de transformation dépendent des caractéristiques physico-chimiques du sol, de la nature des polluants et des conditions climatiques/environnementales. Les principaux mécanismes de modes de transfert des polluants sont (**Colin, 2000 ; Lyman, 1990**) :

- le partitionnement chimique des molécules entre l'eau, la phase liquide non aqueuse, les phases organiques et solides du sol et la phase gazeuse de l'atmosphère souterrain.
- le transport en phase liquide, régi par les phénomènes de diffusion, de dispersion et de pressions capillaires ;
- la dissolution dans l'eau interstitielle mobile et le transport sous les effets des mouvements des eaux souterraines (advection) ;
- le transport des vapeurs de polluants par les gaz du sol.

Bien que les HP soient fortement sorbés aux couches superficielles riches en MO, ils sont également retrouvés dans les couches plus profondes du sol, caractéristique d'un phénomène de lessivage (**Wild et Jones, 1995 ; Wilcke, 2000**). Le partage des HAP entre le sol, l'eau du sol et la matière organique dissoute (MOD) est crucial pour observer le lessivage.

Une étude réalisée par Jones *et al.* (1989) sur des sols issus de sites pollués estime les taux de lessivage des HAP à 0,009-0,14 mg/m/a. Ces auteurs indiquent que le taux ne diminue pas avec l'augmentation de la masse molaire. Ceci indiquerait que le transport des HAP lourds se ferait par l'intermédiaire de la MOD des sols ou par association à des particules. Cette idée est reprise dans la littérature car le transport des HP est décrit par des modèles prenant en compte le solide, une phase dissoute et une phase associée aux particules ou aux colloïdes (**Johnson et Amy, 1995**). La MOD peut agir comme un "transporteur" de HP, facilitant ainsi leur mobilité. Cependant, chaque type de MO n'a pas le même effet sur le transport. En effet, Totsche *et al.* (1997) ont montré que la portion hydrophile de la MO est mobile par rapport aux groupements hydrophobes.

Dans ce qui suit, une importance sera accordée plus aux Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), car ils sont les plus dangereux vis-à-vis de la santé publique et les plus nocifs pour l'environnement.

1.3 .3 Les hydrocarbures aromatique polycycliques (HAP)

La famille des HAP comprend environ une centaine de substances, différentes entre elles par le nombre de noyaux et leur position respective. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des molécules organiques formées au minimum de deux noyaux benzéniques (cycles aromatiques) juxtaposés, non substitués et condensés linéairement ou en amas. Ce sont des molécules planes qui se rapprochent d'une structure en feuillet de graphite pour ceux de hauts poids moléculaires.

Exception faite du Naphtalène, les HAP sont des composés peu volatils qui se présentent à l'état pur sous forme de solide ou de liquide plus ou moins visqueux. La condensation de plusieurs noyaux benzéniques (de 2 à 10) implique qu'il existe une liaison commune entre chaque cycle et que le rapport H/C de la molécule diminue avec le poids moléculaire pour tendre vers zéro.

Les composés comprenant de l'azote, du soufre ou encore de l'oxygène sont souvent inclus dans la classification des composés aromatiques polycycliques (CAP), en plus des composés avec des substitutions alkylées. En général, ces composés sont présents dans l'environnement sous forme de mélange complexe. (Miège et al., 1999 ; 2003). Les propriétés physico-chimiques des HAP sont liées à leur poids moléculaire et à leur structure. Selon ces deux propriétés, les HAP peuvent être subdivisés en deux groupes :

- (i) les HAP à faible masse moléculaire formés de moins de quatre noyaux, lesquels sont peu solubles dans l'eau et présentent très souvent des substitutions alkylées;
- (ii) les HAP à masse moléculaire élevée possédant quatre noyaux et plus, lesquels sont généralement très peu solubles dans l'eau et se trouvent sous forme particulaire.

Les HAP ayant une masse moléculaire très élevée ont une forte tendance à se fixer à la surface des particules en suspension dans l'air et dans l'eau. Le Tableau 1.2 présente certaines propriétés physiques et chimiques de quelques HAP couramment rencontrés dans l'environnement.

Les HAP sont donc des molécules neutres et très réduites, ce qui leur confère des propriétés hautement hydrophobes qui croissent avec le nombre de cycles benzéniques. Cela explique leur forte liaison au composé organique dans les divers milieux où ils se trouvent.

Une des raisons ayant conduit les autorités internationales à classer les HAP comme polluants prioritaires est leur toxicité. Avec de très faibles pressions de vapeur saturante et des coefficients de partition octanol/eau généralement élevés (excepté pour le naphtalène), les HAP vont avoir la capacité à s'adsorber sur des matières particulaires et une fois ingérés par les organismes, ils vont s'accumuler, sous certaines conditions, dans les tissus organiques. Ils sont reconnus pour induire de nombreux effets toxiques chez l'animal (hépatiques, hématologiques, immunologiques), et/ou des effets sur la reproduction ainsi que des effets génotoxiques et cancérigènes (Muntaz et al., 1995; Doornaert et al., 2003; Rollin et al., 2005).

1.3 .4 Toxicité des HP







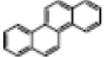


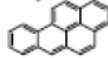




Les HP sont des molécules plus ou moins réactives les uns par rapport aux autres, cela en fonction de leur structure et de leurs propriétés physicochimiques. Ainsi, ces composés présentent divers évolutions dans l'environnement où ils se retrouvent et peuvent constituer

dans certains cas, de véritables agents toxiques qui présentes des risques pour toute formes de vie et menace l'équilibre de plusieurs écosystèmes.

A ce jour, environ 130 HAP sont identifiés, cependant, l'agence environnementale américaine (US-EPA) définissent 16 d'entre eux comme étant les polluants prioritaires les plus recherchés dans les études environnementales et les plus toxiques de cette famille (**Keith et al ; 1979**). Cette liste, datant de 1979, sert de référence pour les études environnementales.

Cependant, certains composés (par. ex. le dibenzo[a,l]pyrène) n'ont pas été intégrés dans cette liste malgré leur toxicité avérée (**Mahadevan et al., 2001; Nakatsuru et al., 2004; Dreij et al., 2005a; Mahadevan et al., 2005**).

Tab.1. 2 : Propriétés physico-chimiques et toxique de quelques HAP (Hailwood et al., 2001).

Nom (abréviation)	Formule	Masse moléculaire (g.mol ⁻¹)	Solubilité/eau (mg.L ⁻¹)	Pression vapeur saturante à 25°C (Pa)	Classe IARC ¹	Pouvoir cancer. /BaP ²
Naphtalène		128	31	10,4	3	-
Phénanthrène		178	1,1	2.10 ⁻²	3	de 0,0005 à 0,01
Anthracène		178	0,045	1.10 ⁻³	3	de 0,0005 à 0,01
Fluoranthène		202	0,26	1,23.10 ⁻³	3	de 0,001 à 0,06
Pyrène		202	0,132	6.10 ⁻⁴	3	de 0,001 à 0,08
Benzo[a]anthracène		228	0,014	2,8.10 ⁻⁵	2A	de 0,005 à 0,145
Chrysène		228	0,002	5,7.10 ⁻⁷	3	de 0,001 à 0,089
Benzo[k]fluoranthène		252	0,0008	5,2.10 ⁻⁸	2B	de 0,03 à 0,1
Benzo[e]pyrène		252	0,004	7,4.10 ⁻⁷	3	de 0 à 0,004
Benzo[a]pyrène		252	0,0038	7,0.10 ⁻⁷	2A	1
Indeno[1,2,3,cd]pyrène		276	-	-	2B	de 0,017 à 0,232
Benzo[ghi]perylène		276	0,00026	-	3	de 0,01 à 0,03
Coronène		300	0,00014	2.10 ⁻¹⁰	3	-
Dibenzo[a,l]pyrène		302	-	-	2B	de 1 à 100

Selon le risque cancérigène, l'IARC¹ donne 4 classes pour les diverses substances chimiques :

Classe 1 : cancérigène pour l'homme,

Classe 2A : cancérigène probable pour l'homme,

Classe 2B : cancérigène possible pour l'homme,

Classe 3 : non classable par rapport au caractère cancérigène éventuel pour l'homme,

Classe 4 : probablement pas cancérigène pour l'homme.

1.3 .4.1 Biotransformation des HP dans l'organisme

Les composés exogènes dit xénobiotiques, sont produite à grandes quantités par l'activité industrielle humaine : probablement, il existe plus de 200.000 composés organiques d'intérêt. Il est, donc, attribuer aux enzymes (systèmes enzymatiques) disponibles, qu'ils métabolisent et détoxifient efficacement ces nouveaux composés (La grande majorité de ces nouveaux composés sont métabolisés efficacement ou détoxifiés).

Le métabolisme

Le métabolisme enzymatique des composés organiques apolaires tel que les HAP (et en particulier du benzo[a]pyrène) s'effectue en deux types de réactions différentes :

Phase 1 : Les réactions de la Phase 1 sont de type catabolique dans la nature et nécessitent l'addition de groupements fonctionnels aux molécules de départ, des enzymes provoquent des actions d'oxydation, de réduction et d'hydrolyse créant ainsi des intermédiaires plus réactifs (des dérivés hydroxylés) qui sont les toxiques ultimes (cancérigènes).

Phase 2 : Les réactions de Phase 2 sont aussi de types catabolique ou biosynthétique dans la nature et impliquent la conjugaison des intermédiaires en des espèces hydrosolubles et plus mobiles qui seront éliminer (excréter) dans la bile ou les urines.

Ces dérivés ultimes (surtout les tétrols) sont capables de se lier via des liaisons covalentes aux macromolécules des cellules et en particulier aux protéines et à l'ADN pour former des adduits.

Une partie de ces adduits provoque des mutations au sein du patrimoine génétique des tissus et constitue un phénomène d'initiation de la cancérogenèse.

L'élimination

L'importance du métabolisme hépato-biliaire permet une élimination majoritairement fécale. La voie urinaire est une autre voie importante pour éliminer les composés conjugués.

La figure 1.3 présente différentes voies métaboliques conduisant à la biotoxification et à la biodétoxification du benzo[a]pyrène (B[a]P), qui est un des HAP les plus toxiques et reconnu comme cancérigène par l'IARC (1983). En effet, plusieurs travaux ont montré que son pouvoir cancérigène était un des plus élevés parmi ses homologues (**INERIS, 2003**).

Les HAP sont biotransformés selon de multiples voies aboutissant, pour la plupart, à des intermédiaires époxydiques impliqués dans la génotoxicité. Ainsi, la biotoxification des HAP se déroule en deux étapes. Dans un premier temps, les étapes de fonctionnalisation, par l'intermédiaire d'enzymes, le cytochrome P450 (*CYP1A1*) et l'époxyde hydroxylase (*EH*), conduisent à la formation d'un diol-époxyde, qui peut être responsable d'adduits sur les sites nucléophiles de l'ADN. Ces mutations peuvent, à terme, aboutir au développement de cancers. Cependant, il existe également des mécanismes de biodétoxification des HAP, notamment par conjugaison des métabolites avec le glutathion S-transférase (*GST*) ou les glucurono- et sulfo-transférases, éliminés ensuite par voie urinaire (**Hecht, 2002**).

1. L'IARC est l'association internationale pour la recherche sur le cancer.

2. Pouvoir cancérigène relatif au pouvoir cancérigène du benzo[a]pyrène.

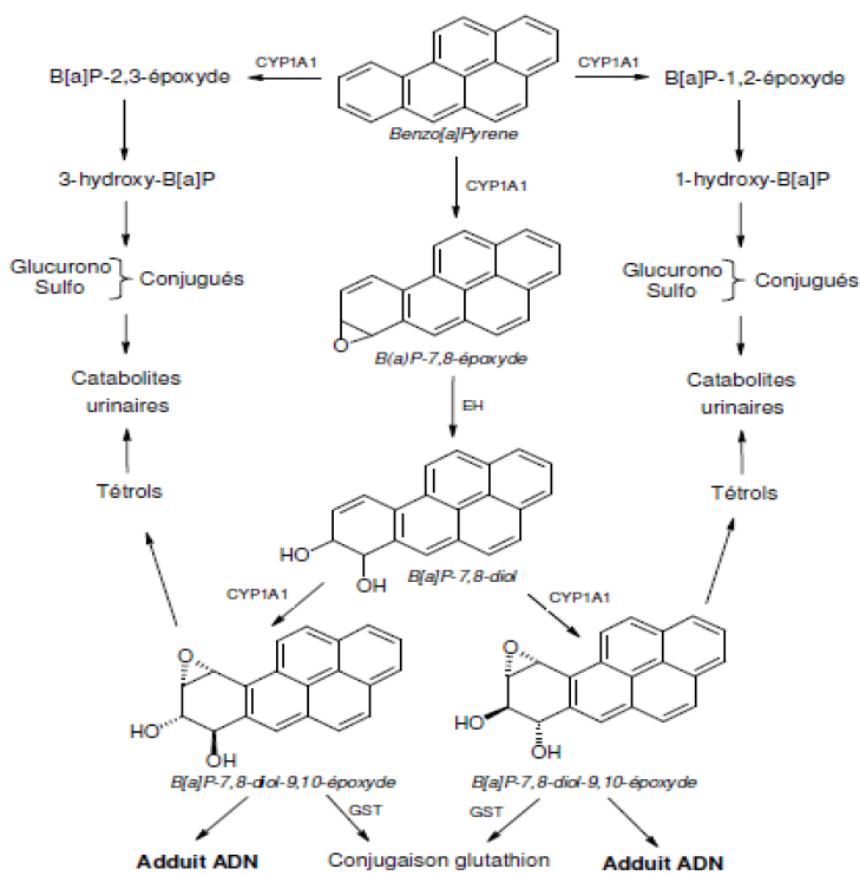


Fig.1.3 : Métabolisation du benzo[a]pyrène par l'organisme (Lodovici et al., 2004).

Sur le plan moléculaire, on a longtemps considéré que le récepteur AhR induisait principalement des enzymes du métabolisme des xénobiotiques dans le cadre de la réponse génique adaptative qui suit l'afflux de xénobiotiques potentiellement toxiques. Parmi ces dernières enzymes, les cytochromes P450 de la famille 1 sont les plus induits. Or, ces enzymes génèrent des espèces réactives de l'oxygène (ERO) lors de leur cycle catalytique, ce qui peut expliquer une partie de la toxicité des HP. Certains métabolites des HAP sont de bons activateurs du récepteur AhR et sont particulièrement génotoxiques et ceci peut expliquer une part des effets cancérogènes associées à ces HAP.

1.3.4.2 Le risque de cancer

L'induction du cancer chez les mammifères par les HAP passe par la participation d'un groupe d'enzymes capables de transformer les composés xénobiotiques en produits solubles dans l'eau. Ces enzymes sont des mono oxygénases qui appartiennent au groupe cytochrome P450. Les HAP sont transformés en HAP diol-époxydes qui sont alors particulièrement réactif avec l'ADN, l'ARN et les protéines cellulaires, créant ainsi de nombreuses mutations irréversibles et induisant la formation de tumeur. Ce système enzymatique est stimulé dans un organisme par exposition aux composés lipophiles persistants.

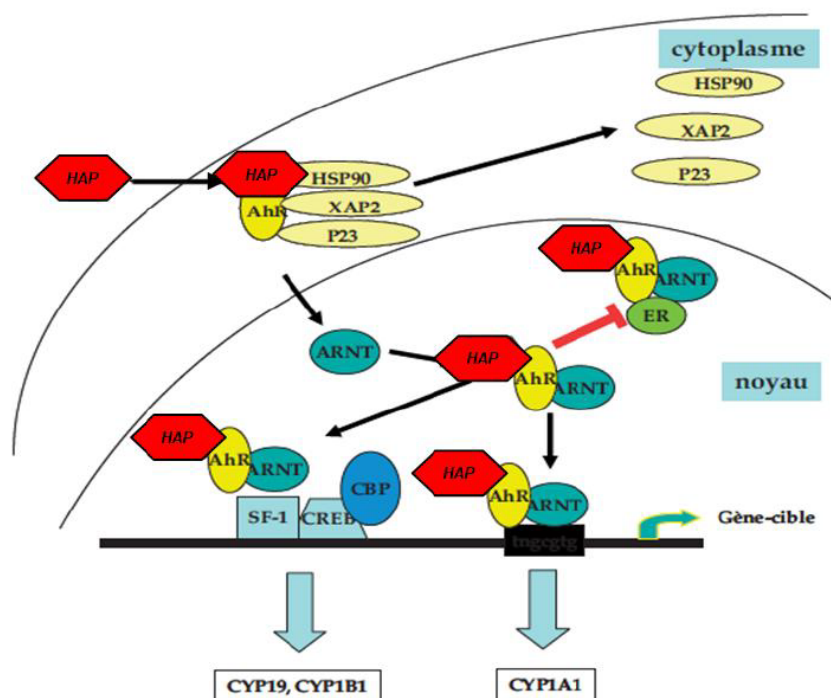


Fig. 1.4 : Activation du récepteur AhR par ses ligands (dioxine, hydrocarbures aromatiques) conduisant à différents effets transcriptionnels ou interférentiels (AFSSET et INSERM, 2008).

Molécules chaperonnes : 90-kDa Heat Shock Protein (HSP90), Hepatitis B virus X-associated protein (XAP2), 23-kDa Heat Shock Protein (p23) ; ER : récepteur à l'oestradiol ; ARNT : Aryl Hydrocarbon Receptor Nuclear Translocator ; CREB : cAMP Responsive Element Binding Protein ; SF-1 : Steroidogenic Factor-1 ; CBP : CREB Binding Protein

Les expositions répétées à ces composés induisent de grandes quantités d'enzymes selon chaque organisme. Les mammifères par exemple, ont une grande capacité d'adaptation à ces agents mutagènes et une exposition chronique aux HAP provoque à terme la production d'anticorps dégradant les composés lipophiles persistants. Par contre, les poissons ont une capacité limitée de dégradation (**Sutherland et al ; 1995**).

Les personnes travaillant dans l'industrie du bois, dans des locaux confinés contenant des fourneaux ou utilisant du goudron ou de l'asphalte présentent un risque accru de cancer des poumons, de l'oesophage et de la peau (**Boffetta et al., 1997; Boffetta, 2000; Wornat et al., 2001**).

Quelle que soit la voie d'exposition (orale, pulmonaire et cutanée), la population est généralement exposée à des mélanges des HAP. La part épidémiologique de chaque substance étant difficile à évaluer, des Facteurs d'Equivalence Toxique (FET) ont été développés afin de définir une valeur toxicologique pour des effets cancérigènes induits par un mélange de composés chimiquement proches et ayant le même mécanisme d'action. Le pouvoir cancérigène peut aussi être calculé par rapport à un composé utilisé comme référence.

Le benzo[a]pyrène (BaP) est potentiellement le plus cancérigène (**Phillips et Boffetta, 1994**). Déjà dans les années 50, il est connu comme étant un des composants les plus toxiques du goudron (**Whaley et al., 1954**).

On sait aujourd'hui que sa toxicité est en partie liée au fort pouvoir cancérigène d'un de ses métabolites, le benzo(a)pyrène-7,8-dihydrodiol-9,10-époxyde, qui se fixe au niveau de l'ADN

des cellules et entraîne des mutations pouvant à terme aboutir au développement d'un cancer. Le BaP est maintenant utilisé comme marqueur pour évaluer le risque associé à l'exposition de HAP présents dans l'atmosphère (**Hailwood et al., 2001**).

En France, la directive n° 2004/107/CE du 15 décembre 2004 impose une valeur cible de 1 ng.m⁻³ (moyenne calculée sur l'année civile du contenu total de la fraction PM10) à atteindre, si possible, au 31 décembre 2012. La caisse nationale d'assurance maladie préconise de maintenir la teneur en BaP à une valeur inférieure à 150 ng/m³ comme valeur limite d'exposition sur les lieux professionnels (Fiche toxicologique de l'INRS FT 144, 2007).

Certains HAP présents dans l'environnement, comme les dibenzo-pyrènes, ont un pouvoir cancérigène jusqu'à cent fois plus fort que celui du BaP (**Busby Jr et al., 1995; Mahadevan et al., 2005**).

Cependant, ces composés de hauts poids moléculaires sont difficiles à analyser et ne font l'objet que de très peu d'études. Il a pourtant été mis en évidence, que les dibenzo-pyrènes et notamment le dibenzo[a,l]pyrène étaient structurellement plus favorables que le BaP à l'induction d'effets cancérigènes (**Katz et al., 1998; Dreij et al., 2005a**).

N'appartenant pas au sens strict à la famille des HAP, leurs dérivés plus polaires sont souvent mesurés dans les échantillons avec les HAP. Certains de ces composés, fonctionnalisés (nitrés, hydroxylés, oxygénés ou époxydés) ont des effets cancérigènes et mutagènes encore plus prononcés que ceux des composés natifs. L'étude de cette classe dérivée des HAP suscite un intérêt majeur car il a été démontré qu'ils pouvaient être jusqu'à 100 000 fois plus cancérigènes que leurs composés parents (**Durant et al., 1996; Feilberg, 2000; Kielhorn et al., 2003**).

Les nitro-HAP les plus toxiques sont ceux composés d'au moins quatre noyaux aromatiques. Six d'entre eux sont plus particulièrement étudiés (1-nitropyrene, 3-nitropyrene, 2-nitrofluoranthène, 6-nitrochrysène, 1,6-dinitropyrene, 1,8-dinitropyrene) d'une part en raison de leur fort pouvoir mutagène et d'autre part parce qu'ils sont suspectés de contribuer fortement à la toxicité de la fraction respirable de l'aérosol atmosphérique (**Finlayson-Pitts et al., 1986; Finlayson-Pitts et al., 1997; Miet, 2008**). Il apparaît que les dinitro-HAP répondent positivement au test de mutagénicité (test d'Ames) : ainsi le 3,6-dinitrobenzo[a]pyrène, le 3,7-dinitrofluoranthène, le 3,9-dinitrofluoranthène, le 1,6-dinitropyrene et le 1,8-dinitropyrene présentent une toxicité particulièrement forte (**Kielhorn et al., 2003**).

Chapitre 2

Bioremédiation des sols

2.1 Démarche globale pour la décontamination des sites pollués

Le but de la dépollution des sols est de restituer les sites dans un état aussi proche que possible de l'état antérieur à la pollution. En outre, la ou les techniques de traitement des sols ne doivent pas être plus polluantes que le résultat de la dépollution. C'est-à-dire qu'il ne doit pas y avoir de transfert de pollution.

La dépollution des sites est délicate puisque chaque site est spécifique. En effet, chaque site est une combinaison unique de caractéristiques environnementales (géologie, hydrogéologie, topographie, hydrologie), de polluants (nature, concentration, quantité, comportements physicochimiques, mélange, répartition spatiale, toxicité....), d'usages présents ou futurs (captages, usage sensible...). Par conséquent, il est très difficile d'associer une technologie à un type de pollution.

Par ailleurs, pour répondre aux exigences de temps, d'efficacité et d'espace, le traitement mis en œuvre est souvent une combinaison de différentes techniques.

En effet la stratégie des mesures de gestion d'un site pollué doit se concevoir en intégrant le triptyque suivant :

- Maîtrise de la source de pollution en relation avec les travaux de réhabilitation (enlèvement/destruction total ou partiel de la source),
- Limitation du transfert dans les sols, les gaz des sols, les eaux souterraines et superficielles, mais aussi au niveau des bâtiments et constructions au voisinage des sites à décontaminer
- Modification des aménagements en fonction de changement des usages (sur et hors site) et du devenir du site (adaptation de l'espace projet aux contraintes et pollutions résiduelles du site ...) ; la figure 2.1 résume ces conditions.

La technique choisie permettra donc de s'attacher à traiter la source de pollution, à maîtriser les impacts et/ou à protéger les cibles.

D'une manière générale, on privilégiera la solution permettant de maîtriser en première approche la source de pollution puis le transfert de pollution ; de traiter le maximum de substances et de diminuer au maximum les risques résiduels (donc les expositions résiduelles).

Par ailleurs, sans maîtrise des sources, il n'est économiquement ou techniquement pas pertinent de chercher à maîtriser les impacts.

La maîtrise des impacts ne sera envisagée, qu'en seconde approche, une fois qu'il aura été démontré que l'enlèvement de la source de pollution (partielle ou totale) n'est pas possible.

Les options de limitation des transferts doivent permettre via les mesures de remédiation ou des mesures constructives d'autoriser les usages des milieux sans risques excessifs ou, si cela s'avère nécessaire, en restreignant les usages des milieux (changements d'usage).

Les différentes options de gestion sont comparées entre elles via des mini bilans coûts-avantages.

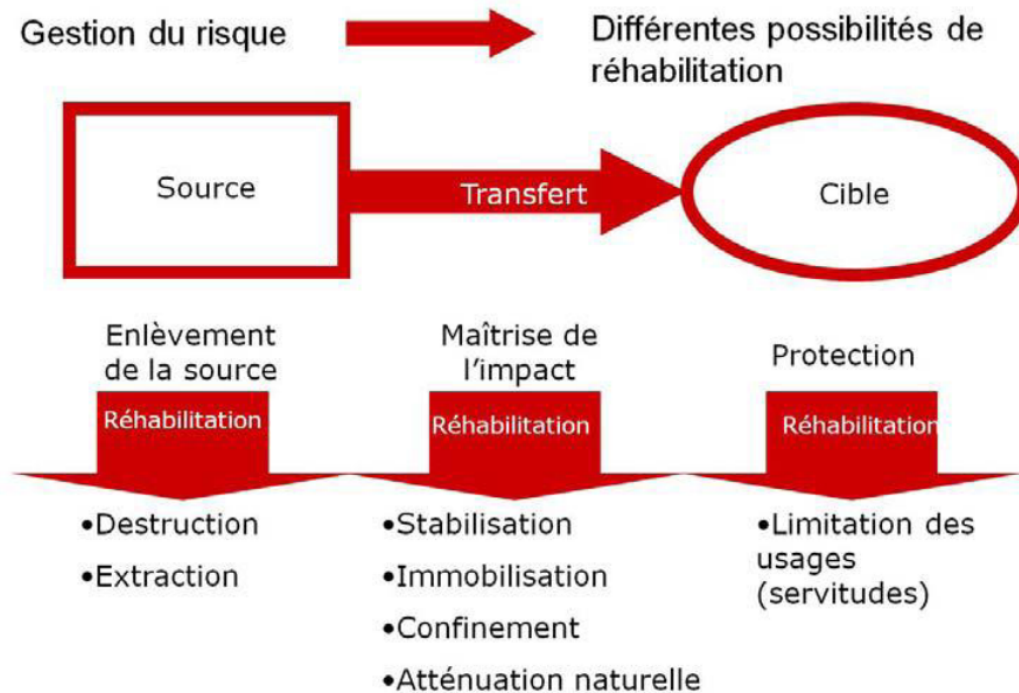


Fig.2.1 : Stratégie des mesures de gestion d'un site pollué (Nathanail et al., 2002)

2.2 Principe de classement des différentes techniques de dépollution

Il faut noter que la réhabilitation d'un site mettra souvent en œuvre différentes techniques qui peuvent être classées en fonction de la nature des procédés employés, du lieu de traitement, du devenir des polluants.

2.2.1 Classement en fonction de la nature des procédés employés

Les procédés employés se répartissent sur diverses natures, à savoir :

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

2.2.2 Classement en fonction du lieu de traitement

On distingue les traitements suivants :

- Traitements hors site (ou *ex situ*¹) : ils supposent l'excavation/extraction du milieu pollué (déchets, terre, eau) et son évacuation vers un centre de traitement adapté (incinérateur, centre d'enfouissement technique, etc.).
- Traitements sur site (ou on site) : ils consistent à excaver les terres ou les eaux polluées et à les traiter sur le site même.
- Traitements *in situ* (ou en place) : ils correspondent à un traitement sans excavation : le sol et les eaux souterraines sont laissés en place, il s'agit alors soit d'extraire le polluant seul, soit de le dégrader ou de le fixer dans le sol.
- Confinement : il consiste à empêcher / limiter la migration des polluants.

La répartition des tonnages de sols pollués traités par type de technique est assez homogène : traitement *in situ* 37%, traitement sur site 33% et traitement hors site 30% (Leconte P, 1998).

2.2.3 Classement en fonction du devenir des polluants

Les techniques de réhabilitation peuvent être classées en fonction du devenir des polluants. Il existe deux possibilités :

- L'immobilisation : elle met en jeu des techniques qui permettent de modifier la mobilité et / ou la toxicité des polluants par deux types de processus :
 - Modification du polluant (changement du comportement, de la toxicité) en agissant sur le niveau d'oxydoréduction, la complexation, la précipitation.
 - Modification du milieu récepteur : réduction de la perméabilité et de la porosité par solidification/ stabilisation, ou par confinement,
- La destruction (totale ou partielle) par les procédés chimiques, thermiques, physiques et biologiques précédemment cités.

Les exemples des méthodes de traitement sont présentés dans le tableau 2.1.

Selon les cas, les traitements sont effectués sur site ou hors site. Sur site, le sol peut être traité « *in situ* » sans excavation ou « *ex situ* » après excavation. Hors site, il est transporté vers un centre de traitement fixe. Le traitement « *in situ* » est séduisant dans le principe, mais parfois difficile à mettre en œuvre et contrôler. Le traitement sur site est efficace, dans la mesure où il homogénéise les concentrations mais il est consommateur de temps et d'espace. Hors site, le traitement en centre spécialisé est très efficace en termes de durée et très économique pour les petits volumes (Ballerini D., 1999 ; Vogel T.M., 2001).

2.3 Les différentes méthodes de dépollution en fonction de la nature des procédés employés

La décision de dépolluer ou non repose sur différents critères, incluant le risque sanitaire, la localisation du site, l'usage ultérieur envisagé ainsi que le coût et les délais. Ces mêmes critères orientent le choix des techniques à mettre en œuvre.

2.3.1 Les procédés physico-chimiques

Les traitements classiques de dépollution des sols contaminés par des composés organiques sont essentiellement basés sur des méthodes physico-chimiques : la neutralisation chimique, l'incinération, l'adsorption sur charbon actif ou sur résines, la lixiviation des sols par des solvants ou encore la photo-oxydation (UltraViolet UV/Ozone O3) (Oh *et al*, 2004).

¹ *In situ* désigne tout procédé de dépollution appliqué à un sol sans excavation, et *ex situ* désigne tout procédé de dépollution appliqué à un sol après excavation. Les traitements *ex situ* englobent les traitements *on site* où les sols sont traités sur place et les traitements *off site* où les sols sont transportés vers un centre de traitement fixe adapté.

Tab. 2.1 : Classification des techniques de traitements des sites selon le principe des procédés employés (Gan S. et al., 2009; Simonnot M.O., Croze V., 2002).

Type	Méthode
Physique	Confinement/mise en Décharge Stabilisation Pompage et traitement Ecrémage <i>Sparging</i> (barbotage <i>in situ</i>) Venting (volatisation) Désorption thermique Lavage à l'eau Méthodes électriques
Physico-chimique	Extraction aux solvants : eau et solvants organiques, surfactant, cyclodextrine, huile végétale Extraction aux fluides supercritiques,
Chimique	Oxydation Réduction Barrière réactive Lavage par solvant Lavage par tensioactif
Biologique	Bioventing Biosparging Barrière biologique Atténuation naturelle Phytoremediation Andain Biotertre (biopile) Landfarming (épandage)
Thermique	Incinération, désorption thermique, extraction à la vapeur entraîné par la chaleur.

Bien qu'elles diminuent les concentrations en polluants, ces méthodes ne restaurent pas les sols et ont la plupart du temps un effet néfaste sur l'activité biologique et la fertilité des sols traités.

La technique physique la plus répandue actuellement consiste à injecter des fluides dans le sol afin de transférer et concentrer la pollution vers des points de récupération. Cette technique de « lavage des sols » préalablement excavés, peut être réalisée à pression normale ou haute

pression, l'eau est ensuite dépolluée par passage dans une station d'épuration adaptée au polluant, l'air chargé en vapeurs toxiques est filtré sur charbon actif. Cette méthode s'adresse à la plupart des polluants sur sols grenus, elle atteint des rendements de 80 % et peut être améliorée si elle est associée à un traitement biologique ou en ajoutant des tensioactifs.

D'autres techniques font appel à des systèmes d'extraction sous vide ou « venting » qui repose sur la mise en dépression du sol contaminé par l'intermédiaire d'une pompe à vide ou par injection d'air ou de vapeur « stripping ». Il y a alors aspiration de vapeurs polluées qui peuvent être traitées par oxydation catalytique, par condensation réfrigérée ou par adsorption sur charbon actif. Cette technique s'applique essentiellement aux produits volatils ou semi-volatils, elle est efficace sur sols sablonneux mais perd de son efficacité sur les sols argileux.

Le stripping s'adresse essentiellement aux composés très volatils (solvants chlorés) sur des sols sablonneux ou graveleux. Il s'agit d'injecter de l'air ou de la vapeur sous pression dans les sols. Des puits d'extraction permettent de récupérer les vapeurs toxiques qui sont ensuite traitées sur filtre à charbon.

Pour l'extraction des métaux et des petites molécules organiques chargées, il existe des procédés électriques, le principe repose sur la circulation d'un courant électrique dans le sol par l'intermédiaire d'électrodes poreuses, ce procédé sera d'autant plus efficace que le sol aura une grande teneur en eau et un pouvoir tampon faible.

Les techniques d'ordre chimique consistent à détruire, fixer ou neutraliser les polluants par l'introduction de composés chimiquement actifs, toutefois ces techniques s'appliquent difficilement aux matrices solides, et nécessitent de bien connaître la nature du réactif et du sol, en effet, leur utilisation non maîtrisée pourrait générer d'autres formes de pollution.

A l'heure actuelle, il existe un très grand nombre de procédés chimiques qui permettent d'éliminer la majeure partie des polluants, cependant les coûts et l'efficacité des traitements sont très différents d'un produit à un autre.

L'extraction par solvant est la technologie la plus simple et donnant les meilleurs résultats, comme solvant organique, on utilise des alcanes, des alcools ou des cétones qui permettent de dissoudre la plupart des polluants organiques toxiques.

2.3.2 Les traitements thermiques

Dans le cadre de ces techniques physiques existent aussi des traitements thermiques qui peuvent être réalisés sur le site même « on-site » ou sur des sites appropriés « hors-site » comme une usine d'incinération.

Cette technique est adaptée aux sols contaminés par des composés organiques facilement oxydables et convertibles en CO₂ et H₂O. Avant le traitement thermique, il est nécessaire de procéder à une excavation des sols, un broyage, un tamisage.

Il existe deux méthodes de chauffage :

- le chauffage direct, le sol est chauffé à 1000°C directement en introduisant de l'oxygène,
- le chauffage indirect, le sol est dans un four étanche et n'est pas en contact avec la source de chaleur.

2.3.3 Les méthodes de confinement

Le confinement est plus une solution qu'une méthode de dépollution, il permet le traitement de surfaces importantes et de polluants multiples. La pollution n'est donc pas enlevée ni supprimée (Legrand, 2006).

Le confinement peut s'appliquer selon trois méthodologies :

- Le confinement de surface avec mise en place d'une géomembrane;

- Le confinement vertical, derrière des parois étanches en béton, matériaux rétenteurs ou mortiers plastiques ;
- Le confinement horizontal profond.

2.3.4 Les procédés biologiques

Les méthodes biologiques s'appuient sur le métabolisme et l'activité des communautés de bactéries, champignons, végétaux supérieurs, pour évacuer, dégrader ou stabiliser les polluants.

2.3.4.1 La phytodépollution

La phytodépollution utilise des plantes afin de dépolluer le sol et l'eau du sol en tirant avantage des capacités des plantes pour extraire, accumuler et/ou dégrader les constituants de leur environnement. La bioremédiation assistée par les plantes, assimilée parfois à un type de phytoremédiation implique l'interaction des racines et des microorganismes associés aux systèmes racinaires, cette technique permet de dépolluer les sols contenant des concentrations élevées en composés organiques (Miller, 1996). La phytodépollution est une technologie de dépollution qui semble efficace vis-à-vis d'un large spectre de polluants organiques et inorganiques, elle peut être utilisée sur des substrats solides (sols pollués), liquides (eaux contaminées) ou gazeux (filtration d'air chargé en composés nocifs volatils) (Pilon-Smits, 2005). Les principaux mécanismes de phytodépollution sont la phyto-extraction, la phyto-dégradation, la rhyzo-dégradation et la phyto-stabilisation (Vila, 2006).

L'inconvénient principal de la phytodépollution est la durée du traitement qui peut s'étendre sur plusieurs dizaines d'années. Bien que développée dans d'autres pays, cette solution n'est actuellement pas appliquée en France.

2.3.4.2 La bioremédiation

La bioremédiation est basée sur l'utilisation de souches microbiennes (bactéries et/ou champignons) et consiste à utiliser ces dernières afin de dégrader des contaminants (Boopathy, 2000), elles doivent faire face à un environnement hétérogène dans lequel la plupart du temps, le(s) contaminant(s) est (sont) présent(s) en association avec des particules du sol, dissous dans la solution du sol, etc. Pour cette raison, la technique se doit d'avoir une approche pluridisciplinaire, prenant ainsi en compte la microbiologie, l'ingénierie, l'écologie, l'écotoxicologie, la pédologie et la chimie.

En plus d'éliminer les composés ayant des effets néfastes pour l'environnement, cette technique permet de diminuer les coûts d'assainissement (Biogénie, 1994).

Au stade actuel de décontamination, la bioremédiation est utilisée depuis un peu plus de dix ans afin d'éliminer divers composés anthropogéniques ou d'origine naturelle présents dans l'environnement.

Tout comme les autres traitements, les procédés de bioremédiation peuvent être regroupés en 2 sous parties, la première consacrée aux traitements de dépollution « *in situ* », la seconde aux traitements « hors site ».

a) Les traitements « *in situ* ».

Les traitements « *in situ* » s'imposent dans les cas où les polluants ont pénétré profondément dans les sols, et sont répartis sur des surfaces importantes, rendant l'excavation trop coûteuse. Ces traitements visent à activer les processus de biodégradation, et à améliorer l'accessibilité des microorganismes à l'oxygène (Ballerini *et al.*, 1998).

1. Traitement biologique par aération de sol (ou bioventing)

Le bioventing est une technologie prometteuse qui consiste à stimuler la biodégradation *in situ* de polluants dans les sols, en fournissant à la microflore en place l'oxygène nécessaire.

L'oxygène est apporté par l'injection d'air dans la zone contaminée.

2. Traitement des sols par injection d'eau oxygénée (H_2O_2)

Certaines bactéries peuvent utiliser H_2O_2 comme source d'oxygène jusqu'à des concentrations de 1g/L, ce qui représente des teneurs en O_2 50 fois plus élevées que celles mesurées dans une eau saturée avec de l'air. Ainsi, l'utilisation d' H_2O_2 a été envisagée pour le traitement de zones polluées.

Il est important de maîtriser la décomposition de l'eau oxygénée, en effet, une décomposition trop rapide risque de sursaturer l'eau en O_2 qui va avoir tendance à dégazer et bloquer la circulation des fluides, de même une décomposition trop lente réduit le métabolisme microbien et la vitesse de décontamination.

3. Traitement des sols associés à celui de la nappe

Ce type de traitement se traduit par un pompage de l'eau de la nappe, qui est traitée en surface (filtration, stripping, traitement biologique), souvent réaérée, additionnée de nutriments minéraux, parfois avec des microorganismes avant d'être réinjectée dans le sol.

b) Les traitements hors site

Les traitements hors site peuvent être utilisés dans le cas où les contaminants n'ont pas pénétré trop profondément, les sols peuvent alors être excavés puis traités. L'utilisation de ces procédés hors site permet la plupart du temps une réduction des durées de traitement (**Ballerini et al., 1998, Ademe**).

1. Traitement en réacteur ou bioslurry

Le but de ce procédé est de mélanger les microorganismes et les polluants afin de faciliter leur dégradation. Pour les bioréacteurs en condition anaérobie, l'objectif final est de minéraliser le polluant ou de diminuer sa biodisponibilité ou celle des métabolites en les liants de façon irréversible à la matrice. Cette technologie n'est pas toujours très efficace et peut nécessiter des phases aérobies ainsi qu'un contrôle des flux hydriques à cause de la solubilité du polluant et de ses métabolites.

2. Compostage

Lors du compostage, le sol est mélangé avec des coproduits de l'agriculture (pailles de luzerne, tiges de betteraves à sucre et déchets végétaux). La mise en andains (tas allongés disposés sur une aire bétonnée), à l'air libre ou sous hangar, avec retournement mécanique, aération forcée et ajout de nutriments permet d'améliorer le rendement de la biodégradation naturelle en diminuant la durée du traitement de 3 à 9 mois selon le polluant. Cette biotechnologie est efficace pour diminuer la toxicité des sols mais elle nécessite des temps d'incubation longs et les coûts de mise en place et de maintenance sont élevés.

3. Biotertre

Le traitement en biotertre (ou biopile) consiste à stimuler ou optimiser le métabolisme de micro-organismes pour dégrader les polluants du sol. Cette technique est réalisée sous couvert, avec traitement des gaz et des jus produits (lixiviats), aération, humidification et addition de nutriments (azote et phosphore) au substrat à dépolluer. Des volumes importants de matériaux pollués solides (plusieurs centaines de m^3) contenant des hydrocarbures en relativement forte concentration (jusqu'à 5% ou 50 000 ppm) peuvent ainsi être traités pour la réhabilitation des sols pollués. La durée du traitement va de 5 à 12 mois selon la nature du polluant.

4. Epandage contrôlé (ou landfarming)

L'épandage contrôlé ou landfarming a été longtemps le seul procédé de biodégradation utilisé pour des matériaux pollués peu chargés en hydrocarbures (moins de 1 à 2 %). Il exige de grandes surfaces avec un plan d'épandage difficile à mettre en action (nombreux acteurs à convaincre et contrôles à réaliser). L'efficacité et la rapidité (un à deux ans) de la

biodégradation varient notamment en fonction de l'aération du sol, de son humidité, de la biodisponibilité des nutriments, de la richesse microbienne et de la température. La mise en culture favorise le métabolisme des micro-organismes. Le principal risque à maîtriser se rapporte à la migration du polluant dans le sol et l'entraînement par l'eau libre (ruissellement en surface, infiltration vers la nappe).

5. Technique des zones humides ou « lagunage »

Utilisée pour le traitement des eaux usées ou pour les eaux de mine, la technique du lagunage consiste à développer, en aval des zones génératrices de ces pollutions, des étendues au travers desquelles coulent les effluents.

Cette technique est un procédé d'épuration qui consiste à maintenir les eaux usées dans des étangs de faible profondeur pendant une longue période durant laquelle l'action des microorganismes, des végétaux, du vent et du soleil, avec ou sans aération artificielle, provoque la dégradation lente des matières organiques. En aval de ce système, l'eau est en théorie de qualité acceptable et peut être envoyée telle quelle dans le réseau hydrologique.

Dans tous les cas, un suivi intensif et une évaluation finale (au niveau chimique et écotoxicologique) de la dépollution sont nécessaires pour la prise en compte de la protection de l'environnement (Ramos *et al.*, 2005). Ces traitements sont ainsi adaptés à des contaminations élevées en explosifs et relativement localisées, ils sont peu adaptés à des pollutions faibles et diffuses. De plus, cette technologie ex situ implique une altération de l'environnement difficile à remédier.

Comme nous venons de le voir, il existe un grand nombre de techniques différentes qui ont chacune une efficacité et un coût. Dans certains cas, la combinaison de plusieurs méthodes est envisagée dans le but de dépolluer un sol, au fait, il semble difficile de classer les différentes techniques quelque soit le critère de classification, car les sols et sites pollués sont tous différents, les techniques doivent être adaptées au site et à la nature des polluants.

Dans tous les cas, le degré de dépollution suit une courbe très caractéristique qui permet d'atteindre des rendements de dépollutions de 80 à 90% à des coûts modestes, mais il faut parfois multiplier par deux les délais et donc les coûts, pour atteindre 95%. En réalité une dépollution totale semble impossible à réaliser, toutefois le site pourra être amené à une situation acceptable dans le cadre de la réglementation.

Un des problèmes majeurs dans la dépollution des sites pollués est le coût de revient très lourd des techniques physiques et chimiques qui impliquent dans la majorité des cas d'excaver les sols.

2.4 Configurations des procédés biologiques :

Les procédés biologiques, regroupent deux catégories de traitement, ex situ et in situ, qui dans tous les cas, font appel à la biostimulation du milieu réactionnel, en procurant aux micro-organismes un environnement favorable à leur développement avec ou sans inoculation de consortiums bactériens (bioaugmentation).

- **Biostimulation**

La biostimulation consiste à modifier les paramètres intrinsèques d'un site pour stimuler l'activité microbienne. Un apport de nutriments, pour rééquilibrer les rapports carbone/azote/phosphore et d'agents correcteurs du milieu est généralement nécessaire (Vogel, 2001). La biostimulation implique une augmentation de la teneur en oxygène, un ajustement des teneurs en éléments nutritifs tels que l'azote et le phosphore (Coulon et Delille, 2005), et dans certains cas l'amélioration des conditions physico-chimiques du sol pollué.

- **Bioaugmentation**

La bioaugmentation est l'adjonction de micro-organismes et d'enzymes spécifiquement élevés et adaptés pour digérer un type précis de polluants en vue d'améliorer le taux de bioremédiation du sol lorsque la biostimulation de la flore indigène ne parvient pas à augmenter les vitesses de biodégradation (**Balba et al., 1998; Yu et al., 2005**). Elle s'avère particulièrement intéressante dans les cas de bioremédiation de polluants très récalcitrants et/ou présents à des concentrations importantes dans le site (**Potin et al., 2004**).

De récentes recherches ont mis en évidence que la biostimulation de la flore microbienne endogène pour le traitement de sols pollués par des hydrocarbures n'est pas toujours avantageuse comparée à la bioaugmentation. Toutefois, l'utilisation de flores microbiennes isolées à partir du sol pollué et adaptées à la dégradation des hydrocarbures ne génère pas un taux élevé de dégradation des hydrocarbures.

Yu et al. (2005) ont trouvé, après une semaine de traitement, que le pourcentage de dégradation des HAP était plus important dans un sol non stérile inoculé que dans le cas d'un sol stérile inoculé. Par contre, dans le cas du sol non stérile sans aucune inoculation, le plus faible pourcentage de dégradation est observé.

2.4.1 Technologies in situ

Les technologies in situ (bioventing, biosparging, phytoremédiation ...) sont utilisées sur le site même sans aucune excavation du sol, lorsqu'il y a risque de contamination de la nappe phréatique ou qu'il est impossible d'excaver le sol (sites industriels en activité). La flore microbienne autochtone adaptée est stimulée par l'injection d'air, d'eau oxygénée et de nutriments moyennant des puits d'injection. Dans ce contexte, les processus de bioremédiation in situ suscitent de plus en plus l'intérêt, en particulier lorsque les coefficients de perméabilité sont supérieurs à 10^{-4} (**Troquet et al., 2003**) puisqu'ils présentent des avantages de coût substantiels et ne produisent pas de sous-produits toxiques (**Vogel, 2001 ; Lecompte, 1998**).

2.4.2 Les technologies ex situ

Les technologies ex situ, après excavation du sol, mettent en œuvre sur le site même ou ailleurs :

- des systèmes à lits fixes non saturés pour la biodégradation en tas (compostage, landfarming, biopile) qui permettent le traitement de quantités considérables de sols moyennement pollués. Ce type de traitement requiert de grandes superficies et les cinétiques de dégradation observées sont faibles et par conséquent les durées de traitement sont longues (plusieurs semaines à années), particulièrement pour les climats froids ;

- des bioréacteurs à l'intérieur desquels il est possible d'optimiser les différents paramètres environnementaux (nutriments, température, pH, accepteurs d'électrons et biomasse) pour aboutir à des vitesses de dégradation maximales. Ces systèmes parfaitement contrôlés, permettent plus de flexibilité et peuvent être utilisés sous des conditions aérobies ou anaérobies.

- Le landfarming est une technique plus élaborée qui repose sur l'épandage du sol sur une surface plane imperméable en couches très fines de sorte à favoriser son aération naturelle (**Ballerini, 1999**). Un fertilisant est ensuite ajouté, soit sous forme d'engrais chimique, soit sous forme de fumier, et à intervalles réguliers, le sol est travaillé, retourné et biné, pour permettre son aération. Le landfarming requiert de grandes surfaces et les taux de dégradation sont relativement faibles (**Geerdink et al., 1996**). Les rendements sont meilleurs en été alors qu'en hiver le processus peut même s'arrêter complètement par temps de gel (**Lecompte,**

1998). Dans le cas de sols pollués contenant une fraction de composés volatils non négligeable, ces derniers sont éliminés par évaporation et des précautions doivent être prises conformément à la réglementation en vigueur (USEPA, 2004). Au Québec, où la législation interdit tout traitement de dépollution à l'air libre, le compostage et le landfarming sont remplacés par une technique de biodégradation en tas plus élaborée, appelée biopile ;

- La biopile est un compostage plus élaboré où les paramètres biologiques et physico-chimiques sont parfaitement contrôlés. Les matières à traiter sont empilées dans un ordre précis jusqu'à 2 à 4 mètres de hauteur sur une surface imperméable, légèrement en pente, surmontée ou non d'une couche de gravier drainante. L'introduction de drains uniformément répartis, permet l'aération forcée du milieu dans le cas de biopiles aérobies. Au sommet, un dispositif d'aspersion est mis en place ; il sert à humidifier et, éventuellement, à ajouter des nutriments et/ou des micro-organismes. L'ensemble est isolé de l'extérieur par une membrane imperméable (Scriban, 1999). Au démarrage de l'opération, une aspiration des gaz par le système de drainage du fond permet de récupérer un maximum de composés volatils. Ensuite, le dispositif est inversé afin d'injecter de l'air frais par la base du tas, provoquant ainsi l'augmentation de la vitesse de biodégradation.

2.5 Procédé Biopile : Principe et maturité

Le biotierre (ou biopile en anglais) et le landfarming regroupent toutes les applications qui mettent en œuvre des tas de terre contaminées de différentes hauteurs, y compris ceux qui ont été additionnés de matières végétales (composts).

Pour cela, le sol est étalé après excavation sur une grande surface imperméable, sur une épaisseur de quelques dizaines de centimètres et la terre est ensuite retournée avec d'éventuels ajouts favorisant la biodégradation. Les biotierres sont presque exclusivement aérobies.

Les coûts sont de l'ordre de 45 à 80 €/t et la durée de traitement est de 12 à 24 mois pour les HP telle que les aromatiques, pour un taux moyen d'élimination de 80 % (le rendement varie selon la molécule). Lorsque le taux n'est pas suffisamment élevé, de la biostimulation peut être effectuée par ajout de nutriments spécifiques, ou bioaugmenté par ajout de bactéries adaptées à la pollution.

Straube *et al.* (2003) ont constaté une réelle amélioration des taux de dégradation des HAP après avoir ajouté de l'azote (augmentation de 10 % du taux de biodégradation). De même, révèlent que la bioaugmentation est une solution pour favoriser la dégradation des HAP lourds (benzo[a]pyrène) ou le traitement des sols fortement contaminés.

Pour des sols pollués contenant des contaminants volatils en quantités non négligeables, ou dans des pays où la législation interdit le traitement de dépollution à l'air libre (Québec par exemple), l'utilisation de la "biopile" est nécessaire. Les réacteurs à l'air libre sont alors remplacés par des réacteurs où les flux de gaz et de liquide sont parfaitement contrôlés. On réalise une pile de plusieurs mètres de haut que l'on place sur une couche drainante. Un système d'aspersion et un système de rigole sont mis en place. Pour les gaz, le procédé utilise le plus souvent un système de ventilation/extraction qui permet d'aspirer les composés émis ou d'injecter de l'air frais. Une couverture étanche (géomembrane) vient recouvrir l'ensemble. Le biotierre consiste à mettre des sols pollués en tas en vue d'un traitement biologique.

Pour ce faire, les sols pollués font généralement l'objet d'un amendement et les conditions dans le biotierre sont contrôlées (aération, ajouts de nutriments ...).

Cette technique est couramment employée sur les sites présentant des hydrocarbures volatils à semi-volatils biodégradables. Le biotierre est très largement utilisé pour les dépollutions on site. En France, on compte une vingtaine de biocentres : centre de traitement biologique.

2.5.1 Description et moyens matériels

Le procédé nécessite au préalable une excavation. Les sols pollués sont mélangés avec un amendement (agent structurant) et sont par la suite dirigés vers une aire de traitement contenant a minima un système de collecte de lixiviats et des unités d'aération (extraction ou insufflation d'air) afin d'optimiser le transfert de l'oxygène et la stimulation de la biodégradation.

Les biotertres sont le plus souvent recouverts par une géomembrane imperméable afin de limiter les infiltrations d'eaux pluviales, la volatilisation des polluants, le maintien/l'augmentation de la température. Les lixiviats sont en partie recyclés et en partie traités sur site avant d'être rejetés. Les rejets atmosphériques sont traités si nécessaire (présence de COV notamment).

La dégradation biologique est, la plupart du temps, réalisée par biostimulation.

Les tas ne sont d'une manière générale pas d'une hauteur supérieure à 3 m (afin d'éviter le compactage).

Le bioterre s'applique à des sols pollués par les produits pétroliers de type gasoils, fuels, kérosène, pesticides et certaines coupes pétrolières lourdes (HAP, huiles organiques ...) qui peuvent aussi, dans certaines conditions, être traités mais avec des rendements épuratoires plus faibles.

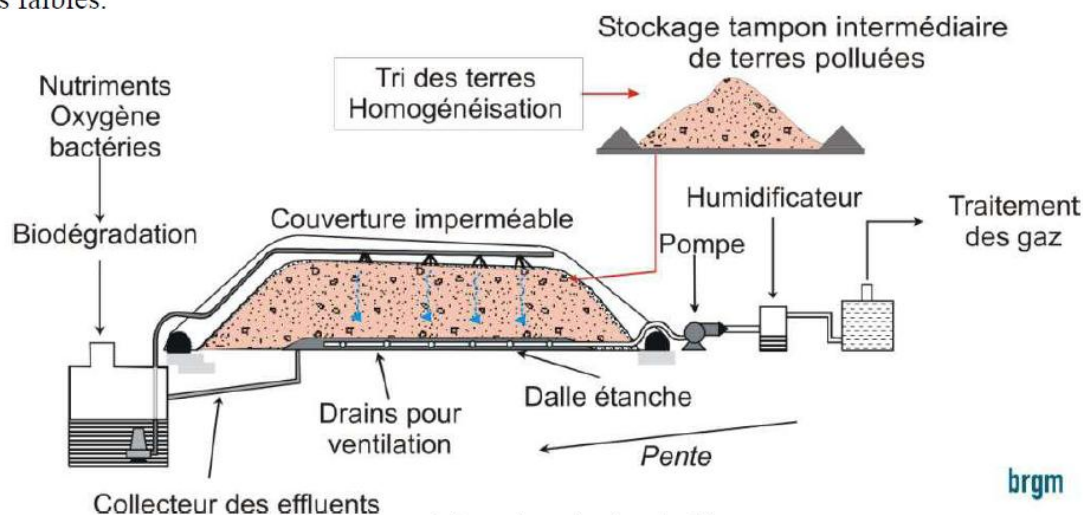


Fig. 2.2 : Schéma de principe du bioterre.

Le système de biopile est constitué des éléments suivants :

- plateforme de prétraitement (homogénéisation, criblage, amendement de matière organique ou structurante si nécessaire ...),
- plateforme de traitement fixe ou mobile sur des alvéoles imperméabilisées (béton ou PEHD-polyéthylène haute densité),
- matériel relatif à l'ajout de nutriments : cuve de stockage, système de mélange avec l'eau, réseau de récupération et de recirculation des lixiviats,
- matériel relatif à l'ajustement de l'humidité (drain, sprinkler, pompes ...),
- matériel nécessaire à l'aération (drain, pompes ...) ;
- si nécessaire, filière de traitement des gaz (traitement biologique ou biofiltre le plus souvent),
- matériel de contrôle de conditions du milieu : oxygénation du milieu, humidité, concentration des nutriments, température, densité de la population microbienne en place,

- stockage des déchets solides et liquides issus du traitement.

Les variantes à la configuration présenter à la figure 2.2 résident dans :

- le mode d'apport d'air (extraction ou insufflation),
- le type de dégradation (bioaugmentation ou biostimulation).

Si nécessaire, le biotertre pourra être chauffé (entre 25 et 45°C) afin de favoriser la biodégradation (injection d'air chauffé, circulation d'eau chaude en circuit fermé ...).

2.5.2 Données nécessaires au dimensionnement

Les données nécessaires au dimensionnement sont essentiellement recueillies lors des tests de biodégradabilité (oxygénation du milieu, humidité, concentration des nutriments, température, densité de la population microbienne adaptée en place).

Ces tests, associés à la prise en compte des paramètres intrinsèques du milieu (perméabilité à l'eau, perméabilité à l'air, vitesse de percolation...) vont permettre de définir les conditions d'opération optimales et le dimensionnement de l'unité de traitement :

- la géométrie en fonction des données de terrain (H/L/l),
- les caractéristiques du réseau de ventilation (taux d'oxygénation) :
- nombre, espacement et caractéristiques des drains d'extraction,
- type et puissance de l'extracteur,
- les caractéristiques du réseau d'aspersion (ajout de nutriments et recirculation des lixiviats)
- nombre, espacement et caractéristiques des drains de récupération et de recirculation (aspersion) des lixiviats,
- type et puissance de la pompe de recirculation et des éléments associés (cuve de stockage, système de mélange),
- type de nutriments,
- éventuellement les dimensions des unités de traitement (rejets liquides et gazeux).

2.5.3 Efficacité et facteurs limitant

Le rendement de ce procédé varie fortement en fonction des conditions du milieu ; il peut dans certains cas atteindre plus de 90 % si le temps de traitement est suffisamment long.

Les avantages du biotertre sont :

- technique éprouvée ayant démontré une grande fiabilité et des résultats extrêmement significatifs,
- procédé destructif,
- technique fortement utilisée pour les sols hétérogènes et facilement biodégradables,
- technique permettant un meilleur contrôle des paramètres intervenant dans le processus de biodégradation que les traitements biologiques in situ (et donc de meilleurs rendements épuratoires),
- technique permettant un excellent contrôle microbien (oxygénation du milieu, humidité, concentration des nutriments, température, densité de la population microbienne en place...),
- compétitivité en termes de coût et de performance,
- fiabilité,
- applicabilité à de nombreux polluants,
- la surface au sol est moins importante que celle nécessaire au compostage et au landfarming,
- amélioration des qualités physiques des sols (taux de matière organique notamment).

Les inconvénients et facteurs limitants sont :

- technique nécessitant l'excavation des sols,
- l'hétérogénéité des sols peut interférer sur l'homogénéité de la distribution de la circulation d'air et donc sur l'efficacité du traitement,
- le pourcentage de fines contenues dans le sol est un facteur limitant,

- les sols contenant de l'argile et un taux de matière organique élevé engendrent une grande adsorption des polluants sur la matrice solide, ce qui diminue les rendements épuratoires,
- le système nécessite souvent un tri au préalable ; les granulométries supérieures à 60 mm sont souvent exclues du procédé ;
- le devenir des sols excavés doit être examiné avec attention (une fois excavés, les sols pollués sont considérés comme des déchets),
- la nature du contaminant (biodégradable) et les teneurs en polluants doivent être considérées avec attention,
- les biopiles statiques (sans retournement) peuvent aboutir à des résultats moins homogènes que ceux obtenus avec un retournement ou un mélange,
- taux d'humidité à maintenir autour de 40 à 60 % de la capacité de rétention,
- le ratio carbone/azote/phosphate/potassium doit être maintenu autour de 100/15/1/1,
- l'injection d'oxygène peut provoquer le colmatage d'une partie des pores des sols,
- les émissions atmosphériques nécessitent parfois un traitement d'air (surcoût),
- les concentrations élevées peuvent être toxiques pour les microorganismes ;
- les concentrations élevées en métaux/métalloïdes sont incompatibles avec ce procédé,
- des températures faibles diminuent considérablement l'efficacité du traitement,
- la hauteur des tertres est généralement comprise entre 1 et 3 m au maximum, ce qui implique une surface en sol parfois importante,
- le fait de rajouter parfois des agents structurants augmente le volume de sols.

Sur plusieurs sites d'anciennes usines à gaz, des traitements biologiques ont été utilisés pour traiter des terres polluées par des HAP. A titre d'exemple, on peut citer le cas d'un traitement biologique par terre statique de 16 000 m³ de terres polluées par HAP (concentration moyenne : 1000 ppm).

Les résultats obtenus sont donnés dans la figure 2.3. Au bout de 6 mois, la concentration a été abaissée à 500 ppm.

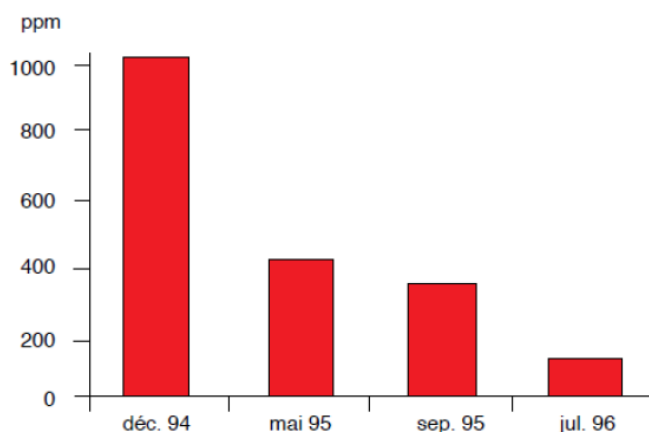


Fig. 2.3 : Résultats d'un traitement biologique par terre, de terres polluées par HAP provenant d'un site d'ancienne usine à gaz (Costes J.M., Druelle V., 1997).

2.6 Aspect moléculaire de la biodégradation des hydrocarbures

La biodégradation est une réaction de type redox qui aboutit à la dégradation des molécules organiques sous l'action de micro-organismes indigènes (autochtones) ou rapportés (allochtones) (Chaplin, 2002 ; Milcic-Terzic, 2000).

Le processus se développe selon une réaction en chaîne, où les composés carbonés sont transformés (par cassures successives) en molécules de moins en moins complexes, jusqu'à l'obtention de sous-produits simples, généralement CO_2 et H_2O (la minéralisation). Les produits de transformation sont appelés métabolites.

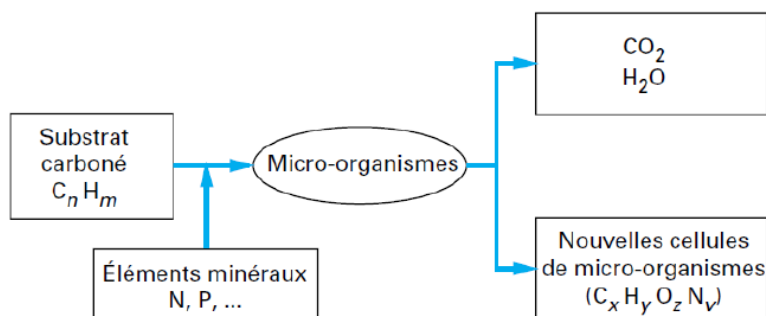


Fig. 2.4 : Minéralisation d'un polluant organique (cas d'un hydrocarbure C_nH_m) (Ballerini D, 1992)

En conditions oxydantes (aérobie), le rôle d'oxydant est tenu par l'oxygène. En conditions réductrices (anaérobie), ce rôle est tenu par les nitrates, les sulfates, le méthane, ... (Boopathy, 2004).

La biodégradation des composés organiques dépend de leur structure chimique, de leur concentration et de leur accessibilité à la flore microbienne. Le potentiel de biodégradation permet de classer les composés en composés dégradables, persistants (ne changeant pas d'état spontanément) et récalcitrants. En règle générale, les hydrocarbures de faible poids moléculaire sont plus facilement biodégradables que les grosses molécules et la vitesse de dégradation dépend du degré de ramification. En général, les taux de biodégradation dans des conditions aérobies sont considérablement plus élevés que ceux dans des conditions anaérobies (Mukherji *et al.*, 2004 ; Zappi *et al.*, 1996).

Il peut arriver que des composés potentiellement biodégradables ne subissent pas d'attaques par les microorganismes. Plusieurs raisons peuvent être suggérées (Lecompte, 1998 ; USEPA 1998) :

- le polluant n'est pas biodisponible pour les micro-organismes ;
- les teneurs intrinsèques en nutriments nécessaires sont insuffisantes ;
- la concentration du polluant est trop élevée dans le site de sorte qu'elle empêche la prolifération microbienne et le métabolisme
- la présence de mélanges de substances peut développer des phénomènes d'inhibition et stopper le processus, parfois en empoisonnant les micro-organismes présents.

Par ailleurs, il peut arriver que des produits réputés non biodégradables sous certaines conditions le deviennent sous d'autres.

2.6.1 Biodégradation des hydrocarbures aliphatiques

Les n-alcanes sont plus rapidement métabolisés, leur cinétique est deux fois supérieure comparée à celle des hydrocarbures totaux (Namkoong *et al.*, 2002).

Les alcanes entre C_{10} et C_{20} sont des substrats aisément dégradables, tandis que les composés à chaîne plus courte sont un peu plus toxiques. Les alcanes à chaînes plus longues entre C_{20} et

C₄₀ (cires) sont des solides hydrophobes difficiles à dégrader du fait de leur faible solubilité et biodisponibilité. Les alcanes à chaînes ramifiées sont également dégradés mais beaucoup plus lentement que les alcanes à chaînes linéaires correspondants. L'augmentation du nombre de ramification a pour effet de diminuer leur biodégradabilité (**Soltani, 2004**). Les cinétiques de dégradation des alcanes sont inversement proportionnelles à la longueur de leur chaîne tandis que celles des cycloalcanes, elles sont quelque peu variables selon Atlas (1981) mais tendent à être beaucoup plus lentes que celles des alcanes et à impliquer souvent plusieurs espèces microbiennes (**Balba et al., 1998**).

2.6.2 Biodégradation des hydrocarbures aromatiques

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques à nombre de cycles élevé (>4) sont les plus résistants et sont considérés comme réfractaires à la biodégradation (**Colombo et al., 1996, Zappi et al., 1996**). Leur biodégradation nécessite des micro-organismes spécifiquement adaptés. Les positions ortho et méta confèrent une plus grande stabilité et augmentent la résistance des molécules aromatiques comme c'est le cas pour les substitutions sur le carbone en alpha comparativement à celles en oméga. En général, plus une molécule est substituée, plus elle est difficile à dégrader et plus elle est récalcitrante.

La dégradation des hydrocarbures polyaromatiques (HAP) par les micro-organismes est étroitement liée au nombre de cycles : le potentiel de dégradation des HAP diminue à mesure que le poids moléculaire ou le nombre de cycles augmente. A l'inverse, Potin *et al.* (2004) observent des taux de dégradation des HAP plus élevés pour les composés à 5 et 6 cycles.

Richard et Dumad (2002) ont observé que la vitesse de dégradation des HAP est inversement proportionnelle à leur poids moléculaire et donc au nombre de cycles aromatiques composant la molécule.

Villemur *et al.* (2000) ont observé dans le cas du pyrène, une dégradation complète en moins de 15 jours, puisque 80% était minéralisé au bout de 11 jours. Le benzo(a)pyrène, est dégradé à raison de 65% au bout de 32 jours tandis que dans le cas du chryme, la minéralisation commence après 7 jours et atteint 70% après 54 jours de traitement.

Richard et Dumad (2002) estiment que tous les HAP répertoriés par (EPA) sont concernés par le traitement biologique et que les taux de biodégradation varient entre 76,5% pour les plus lourds et 98,9% pour les plus légers.

La dégradation des hydrocarbures monoaromatiques est initiée par des monooxygénases (hydroxylases) agissant sur les substituants alkyles du cycle aromatique ou sur le cycle lui-même. Le mode d'attaque dépend des groupements alkyles mais pour un même composé, il dépend également de la souche bactérienne (**Scriban, 1999**). Le processus de biodégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques est semblable à celui des aromatiques monocycliques. Après la double hydroxylation du premier noyau, une étape d'oxygénation supplémentaire est nécessaire pour chaque ouverture de cycle.

Il ressort des différentes études que la faible biodisponibilité des HAP est particulièrement prononcée dans les sols pollués depuis un certain temps et que la teneur initiale en polluants dans le sol influence de manière significative les niveaux de dégradation des HAP.

Les structures aromatiques et cycloparaffiniques fortement condensées, les goudrons, le bitume et les matériaux asphaltiques ont les points d'ébullition les plus élevés et montrent la plus grande résistance à la biodégradation (**Atlas, 1981**).

2.6.3 Micro-organismes dégradeurs des hydrocarbures

Les bactéries, les levures et les mycètes sont largement présentes dans les systèmes aqueux et le sous sol. Les bactéries et les levures semblent être les micro-organismes dominants dans les systèmes aquatiques tandis que les mycètes et les bactéries sont les principaux dégradeurs des hydrocarbures dans le sol. Il est bien établi qu'une espèce microbienne ne peut dégrader à elle seule complètement une huile donnée. La dégradation d'huiles brutes et de raffinage semble impliquer un consortium de micro-organismes, y compris les formes eucaryotiques et prokaryotiques (**Barriuso et al., 1996**).

Les principaux genres connus pour être responsables de la dégradation des hydrocarbures sont : *Nocardia*, *Pseudomonas*, *Acinetobacter*, *Flavobacterium*, *Micrococcus*, *Arthrobacter*, *Corynebacterium*, *Achromobacter*, *Rhodococcus*, *Alcaligenes*, *Mycobacterium*, *Bacillus*, *Aspergillus*, *Mucor*, *Fusarium*, *Penicillium*, *Rhodotorula*, *Candida* et *Sporobolomyces* (**Atlas, 1981**).

Les travaux de Song *et al.* (1986) montrent que 82% de la minéralisation du n-hexadécane est attribuée aux bactéries tandis que 13% aux fungis.

La dégradation des hydrocarbures monoaromatiques, est essentiellement le fait de bactéries gram-négatives (*Pseudomonas*) et gram-positives du groupe CMN (**Scriban, 1999**).

Ghazali *et al.* (2004) ont mis en évidence les performances de l'espèce *P. Aeruginosa*, et les genres *Bacillus* et *Micrococcus* pour dégrader et minéraliser les alcanes à moyennes et longues chaînes présents dans le gasoil tandis que Slaoui *et al.* (2001) ont observé que l'espèce *P. Aeruginosa* est la plus performante.

Dans le sol, beaucoup de champignons responsables de pourriture blanche, du genre *white rot fungi* sont également connus pour dégrader un éventail de composés aromatiques et polyaromatiques considérés comme non dégradables tels le *Phanerochaete*, *Chrysosporium* selon Potin *et al.* (2004).

L'utilisation de mycètes, champignons qui regroupent certaines levures et des moisissures et même parfois (rarement) des bactéries (comme les *actinomycètes*) pouvant produire du mycélium (ensemble de filaments plus ou moins ramifiés, appelés hyphes) est de plus en plus préconisée pour la biodégradation des HAP. Ces micro-organismes du sol ont la capacité d'atteindre les xénobiotiques même lorsqu'ils sont immobilisés dans des micropores grâce à leur mycélium multicellulaire (ou extension mycélienne).

Dans les processus de bioremédiation, les micro-organismes issus d'un sol pollué sont en général beaucoup plus adaptés pour métaboliser les HAP que des organismes exogènes issus d'ailleurs.

2.7 Paramètres de contrôle d'un procédé de bioremédiation

La mise en œuvre des différentes techniques de bioremédiation demande souvent une maîtrise de paramètres de contrôle qui sont liés au développement des micro-organismes tels que présenter sur la figure 2.5

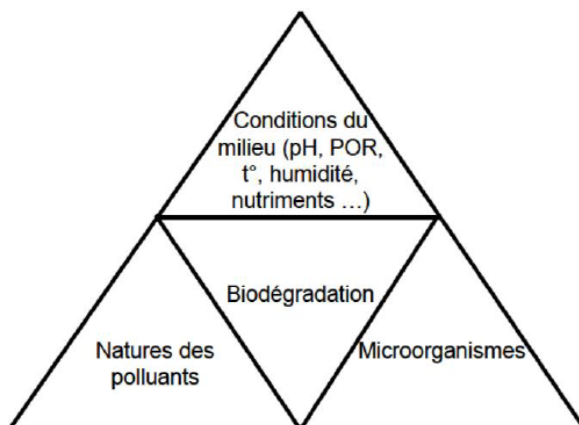


Fig.2.5 : Triangle de la biodégradation (Suthersan S., 1997).

2.7.1 Teneur en oxygène

La teneur des sols en oxygène est contrôlée par différents facteurs. Un minimum d'espaces occupés par l'air (10% en volume) est généralement considéré comme nécessaire pour l'activité microbienne.

L'oxygène peut être fourni selon Lecomte (1995), sous plusieurs formes : l'oxygène pur, l'air atmosphérique, le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ou « eau oxygénée ».

Des tests, au laboratoire, réalisés par Jestin-Hurst *et al* (1996) ont montré l'effet de la concentration de l'oxygène O_2 sur la dégradation et la minéralisation du pyrène et des seize HAP présents dans le sol. Le taux de dégradation du pyrène et des HAP pour des concentrations en oxygène comprises entre 2 % et 21 %. La minéralisation du pyrène atteint un pourcentage de 45 % à 55 % au bout de 70 jours.

- **L'aération**

Il existe différents moyens pour maintenir l'environnement du sol dans des conditions aérobies. Le labourage est la technique la plus simple pour aérer un sol. Il n'est utile que dans le cas d'une contamination en surface, alors que l'injection sous pression ou l'injection aqueuse permet de traiter plus en profondeur.

L'air peut être introduit dans de milieu poreux en créant une différence de pression soit positive par l'injection forcée, soit négative par extraction sous vide (**AFNOR X 31-412, 2000**).

Cette technique a été proposée par Jestin - Hurst *et al* (1996) afin d'augmenter le pourcentage en oxygène et ainsi diminuer le temps de remédiation, avec ajout de nouveaux composés.

- **Injection d'eau oxygénée**

Un oxydant tel que l'eau oxygénée H_2O_2 est employé à une concentration comprise entre 200 et 1000 ppm (0,02 à 0,1% en volume). La première difficulté rencontrée avec l'eau oxygénée concerne sa toxicité vis-à-vis des micro-organismes, lorsqu'elle est employée à de fortes teneurs. Cependant, la microflore bactérienne est capable de s'adapter lorsque les concentrations en H_2O_2 sont augmentées progressivement. La réactivité chimique de H_2O_2 aboutit, dans certains cas, à sa décomposition rapide dans le sol et à l'oxydation des substances inorganiques et organiques (**AFNOR X 31-412, 2000 ; Vogel, 2001**).

2.7.2 Humidité du sol

La description quantitative de la phase liquide repose sur la notion teneur volumique en eau ou humidité. L'eau est un facteur important pour le développement des micro-organismes.

L'eau transporte les nutriments vers les cellules, favorise la catalyse des enzymes et maintient la pression osmotique de la cellule (Vogel, 2001).

Un micro-organisme, se développant dans un milieu pauvre en eau, devra dépenser de l'énergie pour en extraire l'eau. En dessous d'une certaine teneur en eau, l'activité microbienne cessera et le micro-organisme mourra (Lallemand-Barrés, 1995).

2.7.3 pH du sol

Beaucoup de sols naturels sont acides pour avoir une activité microbienne optimale et le problème est exacerbé par une forte fertilisation avec certains nutriments et par les pluies acides. La fixation biologique de l'azote crée également une acidité par production d'ions hydronium H^+ (Vogel, 2001).

Le contrôle du pH par l'ajout de chaux est utilisé en agriculture et dans les procédés de dépollution pour neutraliser les substances toxiques. Le niveau d'ajustement du pH dépend également de la profondeur de la contamination dans un site.

Selon Lecomte (1995), il convient de rester dans une gamme de pH comprise entre 5,5 et 8,5, les champignons acceptent généralement des conditions plus drastiques que les bactéries.

Il est important de noter que des changements de pH peuvent influencer la dissolution ou la précipitation de certains composés dans le sol. Il faut vérifier que l'augmentation ou la diminution du pH ne mobilise pas des composés dangereux (AFNOR X 31-412, 2000).

2.7.4 Température

La température, affectant la physico-chimie de l'environnement des microorganismes, est l'un des paramètres les plus influents sur le taux de biotransformation (Vogel, 2001).

Les communautés microbiennes présentes dans les couches les plus proches de la surface du sol seront les plus exposées aux fluctuations de températures quotidiennes et saisonnières. D'où l'intérêt de réguler les radiations solaires et de changer les propriétés thermiques du sol.

La végétation joue un rôle important dans cette régulation. Un sol avec beaucoup de végétation se réchauffera moins, en été, qu'un sol nu et se refroidira moins en hiver.

En général, les micro-organismes préfèrent des températures modérées. Par exemple, si la température ambiante varie entre 0°C et 20°C, les micro-organismes indigènes ont souvent une vitesse de dégradation maximale à 20°C (AFNOR X 31-412, 2000 ; Vogel, 2001).

2.7.5 Biodisponibilité des polluants

A côté des facteurs physiques, la disponibilité des polluants est un critère important. Les conditions optimales de dégradation existent lorsque le polluant est dissout en concentration suffisante dans l'eau (AFNOR X 31-412, 2000).

Les polluants (notamment les petites molécules) diffusent dans la microporosité des particules de sol ou dans des phases organiques condensées (composés humiques, goudrons) et deviennent ainsi plus difficilement accessibles à l'eau, aux solvants organiques et aux micro-organismes. Pour les molécules plus grosses et donc plus hydrophobes, des liaisons de forte énergie, éventuellement covalentes, peuvent être créées avec les composés organiques des sols en présence d'une activité microbienne, tendant à réduire encore la mobilité des polluants avec le temps.

L'ensemble de ces processus cinétiquement limités et/ou irréversibles tend ainsi à réduire relativement rapidement la mobilité des molécules d'HP dans des sols riches en matière organique ou en particules microporeuses (comme les argiles).

Ceci explique le rôle de l'apport de matière organique exogène (de type compost) pratiqué pour le traitement de certains sols, qui « stabilise » les polluants davantage qu'il ne stimule leur biodégradation (Gourdon et Barriuso, 2002).

La biodisponibilité des HP dépend également du temps de contamination du milieu. En effet, des HP ajoutés dans des sols déjà contaminés sont plus rapidement dégradés que les HP dits, anciens, vraisemblablement plus intimement liés à la matrice (**Bernal, Nartinez ; 2005**).

2.8 Choix de la méthode de dépollution

Le choix d'un procédé qui est souvent une combinaison de plusieurs techniques, simultanément ou successivement est régi par la géologie du site, les propriétés du sol, la nature et la concentration polluants présents, les risques de contamination des eaux souterraines, les objectifs de dépollution à atteindre, les délais imposés, l'espace disponible, le contexte économique et réglementaire et la destination future du site (**Gogoi et al., 2003**).

Parmi les critères auxquels doivent répondre les techniques de dépollution, on cite :

- enlever ou neutraliser les contaminants cible,
- peser aussi peu que possible sur les ressources mises en œuvre (eau, air, énergie, capital...)
- ne pas provoquer d'émissions secondaires (eau et air du processus) contenant des polluants.
- obtenir un taux important de recyclage du matériau traité,
- minimiser la quantité et le danger potentiel des matières résiduelles,
- ne pas produire de nouvelles substances toxiques par l'enlèvement ou le transfert de celles déjà existantes.

Toutefois, la dépollution d'un site encore en activité sera beaucoup plus contraignante que celle d'un site fermé (**Legrand, 2006**).

Les différents procédés sont dépendants d'un facteur de temps, sachant que les traitements « *in situ* » demandent un temps plus long que ceux réalisés hors site. Enfin, le type de traitement choisi dépendra également de la nature du ou des polluants, certains d'entre eux présentant la caractéristique d'être biodégradables et d'autres non.

D'une manière générale, le choix de la méthode (ou filière de traitement) dépendra de caractéristiques intrinsèques des techniques (rendement, mise en place) mais aussi des contraintes spécifiques au site (Fig. 2.6).

Après une présélection des techniques de dépollution applicables au site, le choix et le dimensionnement de(s) la technique(s) de dépollution seront réalisés en fonction de plusieurs critères spécifiques au site (Fig. 2.7).

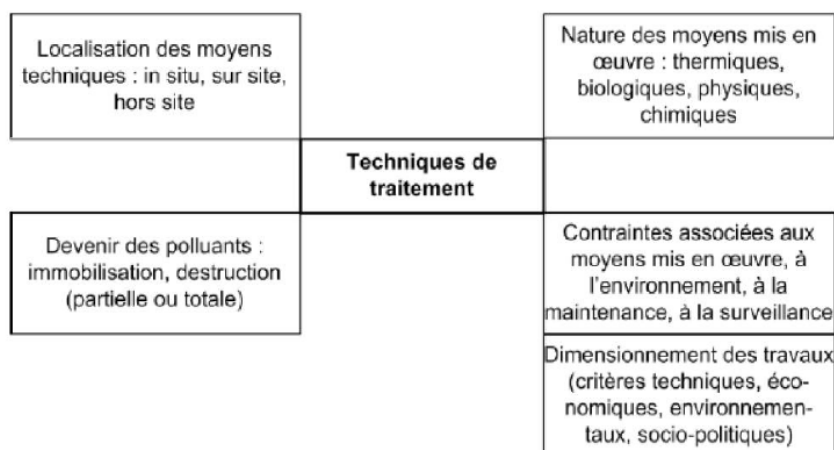


Fig. 2.6 : Eléments constitutifs du choix de la technique de traitement (Boivin et Ricour, 2005).

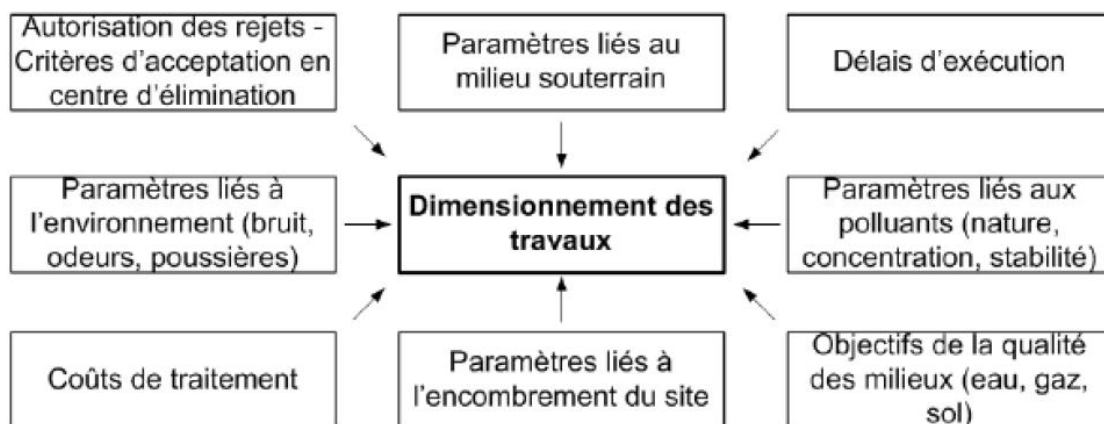


Fig. 2.7 : Schéma des paramètres entrant dans le dimensionnement des travaux (Boivin et Ricour, 2005).

La répartition des coûts d'une opération de décontamination est présentée sur la figure 2.8, ainsi, la part des coûts d'exploitation est de plus d'un tiers du coût global, suivi par les coûts de maintenance et de construction.

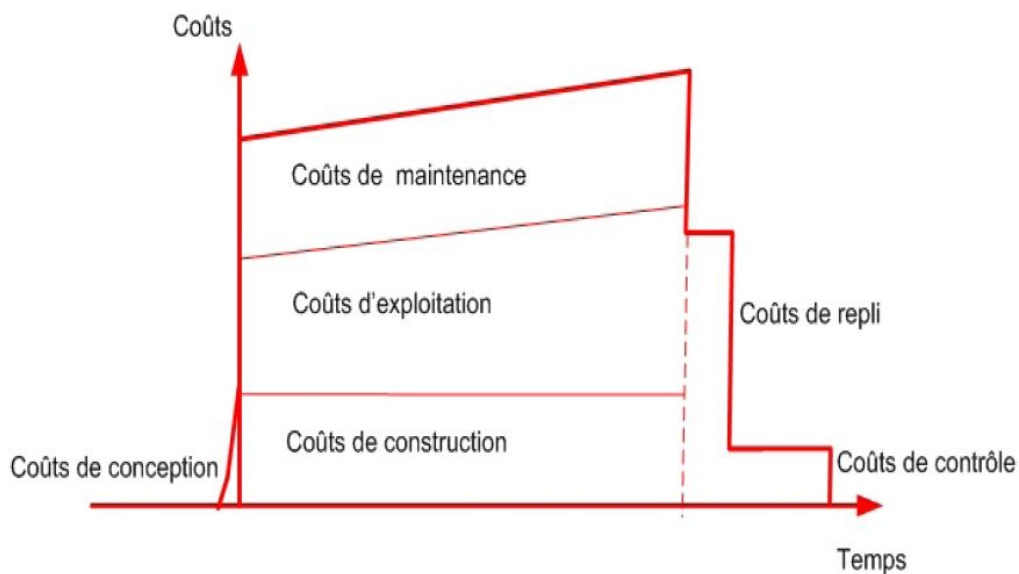


Fig.2.8 : Coût global d'une opération de traitement (BRGM, 2010).

2.9 Vue sur la réglementation Algérienne en termes de protection des sols :

Une présentation, non exhaustive, des principaux textes réglementaires régissant la protection des sols contre toute forme de pollution est donnée par la loi n° 2003-10, et le décret exécutif n° 06-198 ;

- **Loi n° 2003-10 du 19 Joumada El Oula 1424 correspondant au 19 juillet 2003 relative à la protection de l'environnement dans le cadre du développement durable.**

TITRE III DES PRESCRIPTIONS DE PROTECTION ENVIRONNEMENTALE.

Chapitre 4 des prescriptions de protection de la terre et du sous-sol.

Article 59

La terre, le sol et le sous-sol et les richesses qu'ils contiennent en tant que ressources limitées, renouvelables ou non, sont protégés contre toute forme de dégradation ou de pollution.

Article 62

Sont fixées par voie réglementaire : *“entre autres“*

1) les conditions et mesures particulières de protection environnementale destinées à lutter contre la désertification, l'érosion, les pertes de terres arables, la salinisation et la pollution de la terre et de ses ressources par les produits chimiques ou tout autre matière pouvant altérer les sols à court ou à long terme;

- **Décret exécutif n° 06-198 du 4 Joumada El Oula 1427 correspondant au 31 mai 2006 définissant la réglementation applicable aux établissements classés pour la protection de l'environnement.**

CHAPITRE IV DE L'INSTITUTION, DES CONDITIONS ET DES MODALITES DE CONTROLE DES ETABLISSEMENTS CLASSES.

Section 3 de l'arrêt d'exploitation de l'établissement classé.

Article 41

Si l'établissement classé est mis à l'arrêt définitif, son exploitant est tenu de remettre son site dans un état tel qu'il ne s'y manifeste aucun danger ou inconvénient pour l'environnement.

Article 42

A ce titre, dans les trois (3) mois précédant la date de cet arrêt, l'exploitant est tenu d'informer *“les autorités compétente et de leur“* transmettre un dossier comprenant un plan de dépollution du site, précisant :

- l'évacuation ou l'élimination des produits dangereux, ainsi que des déchets présents sur le site ;
- la dépollution des sols et des eaux souterraines éventuellement polluées ;
- les modalités de surveillance du site, en cas de besoin.

Article 43 La commission saisie du plan de dépollution en contrôle l'exécution et s'assure de la remise en état dans les conditions fixées à l'article 41 ci-dessus.

Chapitre 3

Les procédés d'oxydation avancée pour le traitement des effluents aqueux

3.1 Les procédés d'oxydation avancée

Dans le domaine de traitement de l'eau, les progrès les plus récents ont été faits dans l'oxydation des composés organiques biologiquement récalcitrants.

L'oxydation est souvent présentée comme une alternative « propre » à l'épuration biologique, car elle n'est pas productrice de déchets. De plus, lorsqu'elle n'est pas suffisante pour atteindre l'objectif recherché, elle permet souvent de rendre biodégradable ou de détoxifier l'effluent avant un éventuel traitement par voie biologique. Toutefois, les procédés utilisant des oxydants traditionnels permettent rarement de dégrader totalement les composés organiques et génèrent des sous-produits à caractère parfois toxique et/ou réfractaire à une oxydation poussée. Les procédés d'oxydation avancés (POA) sont généralement plus performants, bien que certains d'entre eux produisent également des sous-produits réfractaires et que la dépense énergétique et/ou en réactifs supplémentaires est souvent un frein à leur utilisation industrielle (**R. Golich et D. Bahnemann, 1997**).

3.1.1 Généralités sur Les procédés d'Oxydation Avancées

Les procédés d'oxydation avancée (*Advanced Oxidation Processes*) ont été définis par Glaze, dès 1987, comme les procédés de traitement d'eau fonctionnant à température et pression proches des conditions ambiantes et qui impliquent la production d'un oxydant secondaire plus puissant à partir d'un oxydant primaire (**W.H. Glaze et al., 1987**).

Ils ont pour objectif d'obtenir des rendements d'oxydation poussés pour les polluants difficiles à oxyder même en utilisant l'ozone, qui est le réactif à potentiel d'oxydo-réduction le plus élevé parmi les oxydants traditionnellement utilisés en traitement de l'eau.

3.1. 2. Les radicaux hydroxyles

Ces procédés reposent sur la formation des radicaux libres réactifs *in situ*, principalement le radical hydroxyle (OH^\bullet) qui possèdent un pouvoir oxydant supérieure à celui des oxydants traditionnels, tels que Cl_2 , ClO_2 ou O_3 . Ces radicaux sont capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques (**M. Edelahi, 2004**).

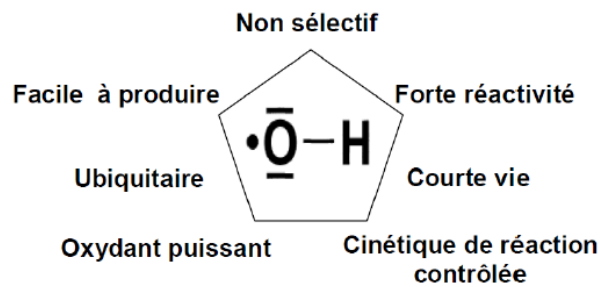
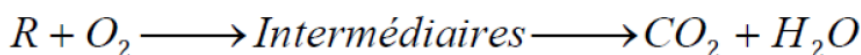


Fig. 3.1 : Quelques caractéristiques du radical hydroxyle (Thomas Oppenländer, 2003).

Contrairement à la molécule d'oxygène appelé oxydant mou, ces radicaux hydroxyles sont très actifs et peu sélectifs. Ils sont donc capables de réagir avec un large éventail de molécules organiques (**O'Shea, 2003 ; Sauer et al., 2006 ; Penarroya, 2007**).

Cette propriété est intéressante dans le cas du traitement des eaux usées, car elles ont, la plupart du temps, une composition très hétérogène. Cette forte réactivité implique une durée de vie éphémère et des concentrations instantanées très faibles dans le milieu. Les constantes de réaction des radicaux hydroxyles avec la plupart des composés organiques connus sont

comprises entre 10^{-6} et 10^{-9} mol/L/s (S. Dash et al, 2009). Notamment, sa réaction est très rapide avec les alcènes et les composés aromatiques, les constantes de vitesse étant de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-10} mol/ L/s (G.V. Grennstock et al, 1988; W.R. Haag et C.C.D. Yao, 1992). L'attaque de ces radicaux sur les polluants organiques initie un mécanisme radicalaire conduisant à la minéralisation par trois modes d'action : addition électrophile, abstraction d'atome d'hydrogène et transfert électronique. Ces processus réactionnels dépendront des caractéristiques électroniques du composé organique et mènent généralement à une dégradation complète, donnant des acides minéraux correspondants, l'eau, et le dioxyde de carbone suivant le schéma ci-dessous (O'Shea, 2003).



La souplesse d'utilisation des POA vient du fait qu'il y a beaucoup de méthodes pour générer le radical hydroxyle de façon continue tel que présentées sur la figure 3-2. En revanche, il faut prendre en compte le fait que certains de ces procédés fait usage de quelques réactifs chers ; H_2O_2 et/ou O_3 (R. Andreozzi et al, 1999).

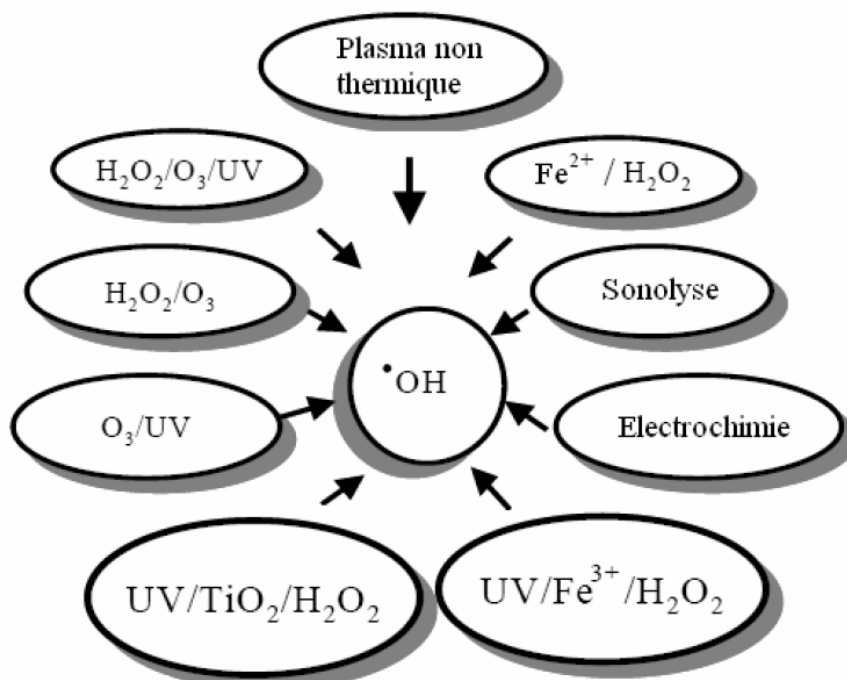


Fig. 3. 2 : Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles.

Les POA s'opèrent habituellement à température et à pression ambiante, Ils peuvent être classifiés en considérant la phase où le procédé a lieu. Par conséquent, des procédés homogènes ou hétérogènes peuvent être différenciés, ou selon la méthode utilisée pour produire le radical hydroxyle (chimique, photochimique, sonochimique ou par les techniques radiolytiques).

Concernant les opportunités d'applications des POA : seuls des rejets avec des faibles valeurs de la DCO, ne dépassant pas les 20 g/l au maximum, peuvent être traités par ces techniques, Ainsi pour des concentrations en carbone organique supérieures à 5 g/L, il devient peu intéressant d'utiliser des POA car les grandes valeurs de DCO nécessitent la consommation

d'importantes quantités des réactifs. Si la charge polluante est trop élevée ou le débit trop important, il est nécessaire de les associer avec d'autres procédés capables de diminuer cette charge.

C'est pourquoi les eaux usées avec de grandes masses polluantes peuvent être plus efficacement traitées par oxydation humide ou incinération comme le montre la figure 3.3 (R. Andreozzi et al. , 1999).

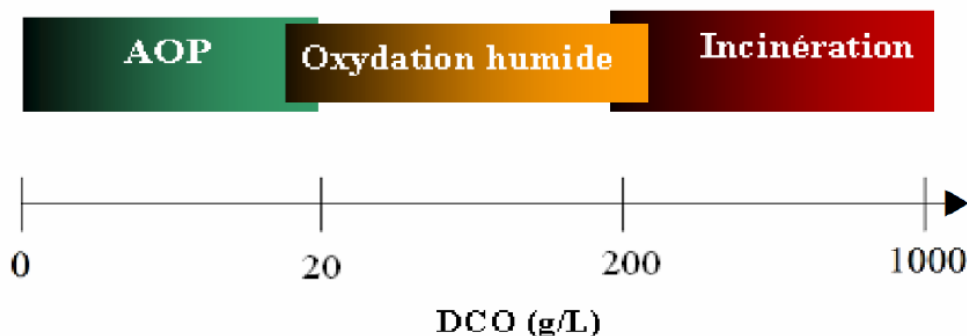


Fig. 3.3 : Technologies de traitement des eaux usées selon leurs teneurs en DCO

Les procédés d'oxydation avancée envisagés sont nombreux. De façon générale, ils mettent en œuvre une activation chimique, photochimique, catalytique pour activer l'ozone, le peroxyde d'hydrogène, l'oxygène et induire la formation de radicaux hydroxyles.

La classification des principaux systèmes de production de ces radicaux est présentée à la figure 3.4.

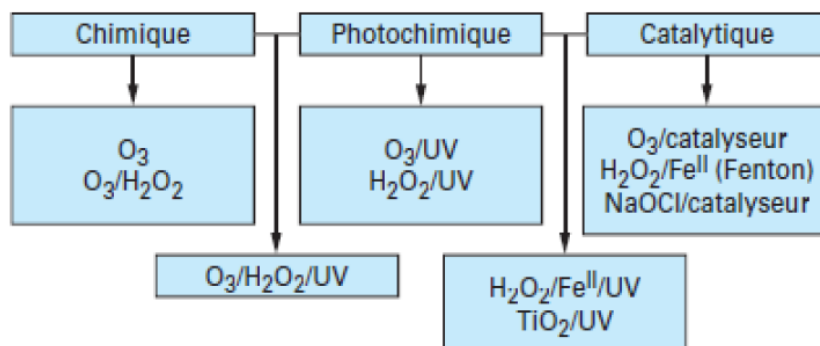


Fig. 3.4 : Principaux systèmes d'oxydation avancée.

D'autres systèmes ont fait ou font l'objet de développement. Ils sont basés sur l'électrolyse de l'eau, la sonolyse, la décharge plasma et le bombardement électronique.

3.1. 3 Applications, efficacité et choix des POA

L'efficacité et les effets secondaires de chaque système d'oxydation avancée dépendent de nombreux facteurs eux-mêmes en interaction tels :

- la qualité d'eau à traiter qui détermine la nature des réactions potentiellement en compétition, la pénétration des rayonnements UV, la capacité de transfert de l'ozone ;
- la dose de réactif – oxydant chimique, UV – employée qui est à adapter en fonction des vitesses des différentes réactions et des conditions de transfert de matière ;

– la géométrie et le dimensionnement du réacteur qui influent sur la qualité de la mise en contact et fixent le temps de réaction.

Depuis leur introduction sur le marché dès les années 1970, le nombre d'installations des procédés d'oxydation avancée s'élèverait à plus de 150 et couvre une large gamme d'application (Tab.3.1). Le système le plus exploité est le couplage ozone/ peroxyde d'hydrogène pour l'élimination de pesticides en vue de la production d'eau potable. Son utilisation est toutefois limitée aux eaux contenant peu de bromures. En France ce procédé est interdit à cause des sous-produits de dégradation des pesticides (« métabolites d'oxydation ») et des bromates formés.

Si sur le plan fondamental, toutes les techniques recensées sont efficaces, il reste à savoir la limite de chacune d'elles quant à leur applicabilité à grande échelle. Très peu d'études dans ce sens ont été consacrées à ce sujet. Legube et Hoang (2007) ont dressé un bilan global sur la dégradation de trois molécules modèles (Le Chlorophénol, le nitrophénol et l'acide succinique) en utilisant soit la photolyse directe UV, oxydation par le système H_2O_2/UV , O_3 ou encore le système O_3/UV . Ces auteurs ont conclu que l'ozonation simple est le procédé qui semble le plus économique tout au moins lorsqu'il s'agit de dégrader le composé initial.

Lorsque le composé à éliminer est réfractaire, l'apport du peroxyde d'hydrogène ou d'un catalyseur comme Fe^{2+} est toutefois indispensable.

Dans une étude réalisée sur la dégradation des nitrophénols par les procédés UV, UV/H_2O_2 , Fe^{2+}/H_2O_2 et $UV/Fe^{2+}/H_2O_2$, il a été montré en revanche que les procédés Fenton et photo-Fenton sont les plus économiques à efficacité égale (90% d'élimination de la concentration initiale). La même conclusion a été faite lors de la photominéralisation du colorant rouge azoïque 354 par plusieurs procédés (**A. Goi et M. Trapido, 2002 ; M. Neamtu et al., 2004**).

Il est important de noter qu'un procédé à lui seul ne permet pas d'épurer une eau contaminée. Une technique va être intégrée dans une chaîne de traitement. La transformation de polluants peu biodégradables en intermédiaires moins récalcitrants aux procédés biologiques peut aisément être réalisée par les POA.

La photocatalyse hétérogène compte parmi les procédés étudiés ces vingt dernières années. Son application à grande échelle n'a cessé de se développer. Comme, nous le verrons juste après, l'entité qui absorberait la lumière est un semi-conducteur caractérisé par une Bande interdite relativement faible. Plusieurs photocatalyseurs ont été testés : TiO_2 , ZnO , CeO_2 , $BaTiO_3$, CdS , ZnS , etc. (**C. Karunakaran et al., 2007**).

Le TiO_2 est de loin le plus étudié, car il présente une stabilité photochimique et une activité photocatalytique dans un large domaine de pH. Il a permis entre autre de conduire la dégradation d'un certains nombre de molécules les plus diverses et notamment des colorants (**Y. Bessekhoud et al, 2003**). Ce solide photo-actif est utilisé soit sous forme de poudre soit en couche mince déposée sur différents matériaux (**F.Sunada et A. Heller, 1998 ; A. Fernandez et al, 1995 ; N. Takeda, 1998**).

Tab. 3.1 : Efficacité des procédés d'oxydation avancée (Baig S., Mouchet P., 2010)

Système oxydant	Avantages	Limitations	Application	Cible à éliminer
O3/H2O2	Δ COT élevé Réactivité très étendue Temps de contact court Biodégradabilité améliorée Activation métallique possible	Injection H ₂ O ₂ en continu selon O ₃ consommé Transfert de l'ozone Alcalinité Composés sans liaison CH réfractaires	Eau potable Industrie électronique	Pesticides, goûts, odeurs Composés organiques traces
H2O2/UV	Δ COT élevé (80-90 %)	Absorption H ₂ O ₂ faible à 254 nm Intensité d'irradiation Formation de composés filtres Alcalinité Temps de réaction long H ₂ O ₂ /S élevé Composés sans liaison CH réfractaires	Eau potable Eaux souterraines Industrie chimique	Pesticides Solvants Phénols, cyanures, solvants, COT
O3/UV	Bande d'adsorption de O ₃ Réactivité étendue Temps de réaction plus court Effet limité de l'alcalinité ΔCOT élevé (90 %)	Transfert de l'ozone Intensité d'irradiation UV Réacteur Alcalinité Turbidité Composés sans liaison CH réfractaires	Eaux souterraines Lixiviats de décharge Galvanisation Métallurgie	COV DCO Complexes cyanurés Complexants
O3/H2O2/UV	ΔCOT élevé (> 90 %) Dégradation des composés organiques chlorés volatiles	Intensité d'irradiation Transfert de l'ozone Réacteur Réactivité peu exemplifiée	Eaux souterraines	COV composés organiques volatiles.
H2O2/Fe/UV	Irradiation visible possible H ₂ O ₂ /S réduit ΔCOT élevé (75 %)	Absorption H ₂ O ₂ faible à 254 nm Intensité d'irradiation Formation de composés filtres Pénétration des UV Temps de réaction long Réactivité peu exemplifiée	Eaux souterraines	Solvants, hydrocarbures
Photochimie TiO2/UV	Réactivité étendue Adapté aux composés chlorés Récupération du catalyseur facile Formation H ₂ O ₂ <i>in situ</i> Dopage métallique et traitement combiné O ₃ pour plus d'efficacité Irradiation solaire possible	pH Temps de réaction long Intensité d'irradiation Réacteur Activité liée aux propriétés de surface du semi-conducteur et à la concentration en O ₂ dissous Catalyseur : suspension/lit fixe Pénétration de l'irradiation Peu de résultat sur ΔCOT	Industrie chimique Industrie électronique Armement	COT, recyclage COV Explosifs aromatiques
H2O2/FeII	Mise en oeuvre facile Adapté aux composés phénolés Addition de Cu(I) pour régénérer Fe(II)	pH acide favorable Catalyse homogène (fer en solution) par rapport à une catalyse hétérogène (préparation du catalyseur, temps de réaction long et passivation) ΔCOT < 20 % Composés sans liaison CH réfractaires	Métallurgie Industrie agroalimentaire Industrie textile, du papier	Phénols, huiles Cyanures DCO Couleur
O3/catalyseur M	ΔCOT élevé (90 %) Conjugaison adsorption/catalyse Temps de réaction réduit selon [M] Formation H ₂ O ₂ <i>in situ</i>	Effets du métal suivant la nature des polluants Empoisonnement de site actif Génération de O ₃ à partir de O ₂	Eaux souterraines Industrie électronique Industrie textile Lixiviats de décharge	Organiques chlorés COT, recyclage Pesticides DCO

3.2 La photocatalyse Hétérogène sur TiO_2

La décontamination des eaux polluées par le traitement photocatalytique a été suggérée comme technique viable, peu coûteuse et favorable à l'environnement.

La photocatalyse hétérogène est une technologie de type POA qui repose sur l'utilisation de l'oxygène, de la lumière et des particules d'un semi-conducteur. Les recherches qui ont été menées durant la dernière décennie, montrent essentiellement que tous les aliphatiques chlorés (excepte le tétrachlorure de carbone), les composés aromatiques chlorés, plusieurs pesticides, herbicides, agents tensioactifs et colorant sont complètement ou partiellement oxydés en produits inoffensifs (Simon et al., 2008). La photocatalyse, en particulier, est étudiée aujourd'hui pour résoudre une grande variété de problèmes écologiques.

3.2.1 Principe de la photocatalyse hétérogène sur le Dioxyde de Titane

La photocatalyse hétérogène met en jeu des photo-réactions à la surface du catalyseur solide : si le processus de photo-excitation initiale se produit sur une molécule adsorbée, laquelle alors interagit avec le catalyseur, le processus est appelé *photoréaction catalysée*, par contre, si ce processus a lieu sur le catalyseur et qu'ensuite le catalyseur photo-excite réagit alors avec une molécule adsorbée, on parle de *photoréaction sensibilisée*. Elle fait référence à un semi-conducteur photocatalyseur ou à un semi-conducteur photo-sensibilisateur (Sarantopoulos, 2007).

Le terme « photo » signifie qu'une réaction n'a lieu qu'en présence de lumière et le terme « catalyse » indique que le catalyseur (le solide) est régénéré ; A la différence d'une réaction de catalyse hétérogène où l'activation est réalisée par voie thermique, celle de la photocatalyse hétérogène résulte d'une activation photonique. Les seuls catalyseurs actifs sont du type semi-conducteur.

Par définition, un semi-conducteur a une structure de bandes caractérisée par deux séries de niveaux d'énergie : la première série constituée de niveaux d'énergie très proches correspond à la bande de valence (*BV*) relative aux liaisons entre atomes ; la seconde couche de plus haute énergie représente la bande de conduction (*BC*) de la structure macromoléculaire.

La différence d'énergie entre la bande de valence occupée par des électrons et la bande de conduction électriquement vacante gouverne la réactivité du semi-conducteur sous irradiation car elle correspond à l'énergie nécessaire à la photoexcitation (quelques eV) ou l'énergie de la bande interdite E_{Gap} qui sépare la bande de valence de la bande de conduction (K. Nagaveni et al, 2004).

Lors de l'irradiation d'un semi-conducteur par une source d'énergie lumineuse suffisante ($h\nu \geq E_{Gap}$) un électron peut passer de l'orbitale la plus haute en énergie de la bande de valence à l'orbitale la plus basse vacante de la bande de conduction. Il y a alors création d'une carence en électron au niveau de la bande de valence appelée « trou » et noté h^+ « hole », et une surcharge électronique notée « e- », au niveau de la bande de conduction ; Donnant ainsi naissance à des paires électrons (e-) / trou (h+) ou lacune électronique (Fig. 3.5). (T. Morikawa et al, 2001).

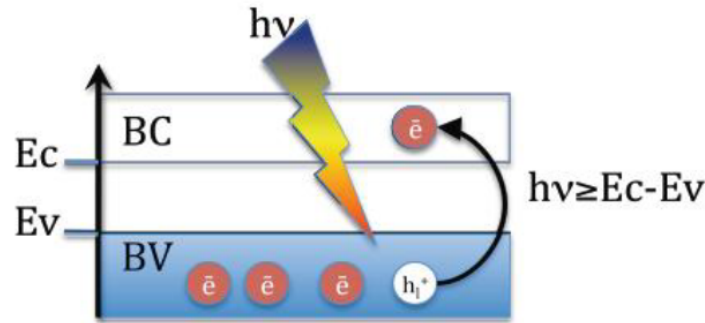


Fig. 3.5 : La transition d'un électron de la couche de valence vers la couche de conduction d'une particule de semi-conducteur suite à une excitation photonique.

Ces deux porteurs de charge peuvent soit se recombiner en dégageant de la chaleur, soit se séparer pour réagir avec des espèces adsorbées à la surface du semi-conducteur ce qui confère au solide son activité photocatalytique.

Le trou d'électron est assimilé à une entité chimique : il peut initier un transfert électronique à l'interface solide-liquide à partir du substrat organique ou de molécules d'eau adsorbées.

3.2.2 Photochimie et photocatalyse

La photolyse directe consiste en l'irradiation de la matrice par une intensité lumineuse de longueur d'onde judicieusement choisie, afin que l'énergie des photons puisse être absorbée dans le milieu, en particulier par les contaminants à dégrader.

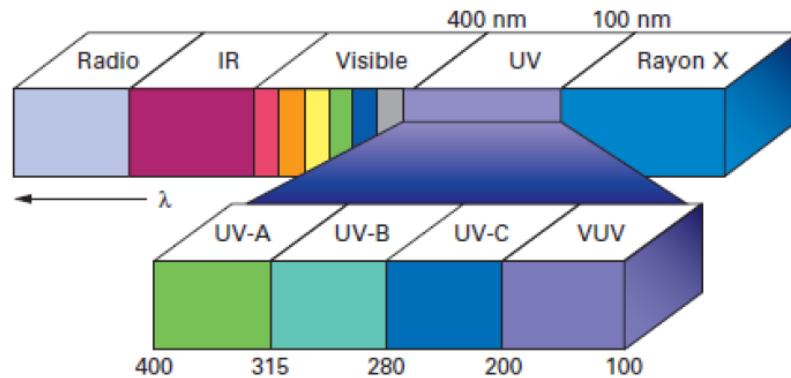


Fig.3.6: Lumière UV dans le spectre électromagnétique.

En effet, en raison de leur propriété à absorber la lumière UV, les molécules sont activées par les photons avant d'être dégradées. Ainsi, de nombreuses études ont montré que la photolyse était un procédé efficace pour oxyder certains composés, comme le chloro-4 phénol, par exemple.

La valeur de l'énergie transportée par un photon (ou par un quantum de radiation) est donnée par la relation de Planck (Braun et al ; 1986).

$$E = h \nu = h C / \lambda = h C \nu' \quad (\text{Joule/photon})$$

- Avec
- h : Constante de Planck = $6,6256 \cdot 10^{-34}$ (J/s/photon)
 - C : Vitesse de la lumière = $2,9979 \cdot 10^8$ (m/s)
 - ν : Fréquence de la radiation (s⁻¹)
 - ν' : Nombre d'onde (m⁻¹)
 - λ : Longueur d'onde de la radiation (m).

L'énergie des photons diminue lorsque la longueur d'onde augmente. Dans l'intervalle 200-800 nm, l'énergie passe de 598 kJ/Einstein (à 200 nm) à 149,6 kJ/Einstein (à 800 nm). A 253,7 nm (raie principale des lampes basse pression à vapeur de Hg), l'énergie est égale à 471,9 kJ/Einstein. Ainsi les photons possèdent suffisamment d'énergie pour rompre quelques types des liaisons chimiques, notamment dans la lumière UV. (1 Einstein = 1 mole de photons)

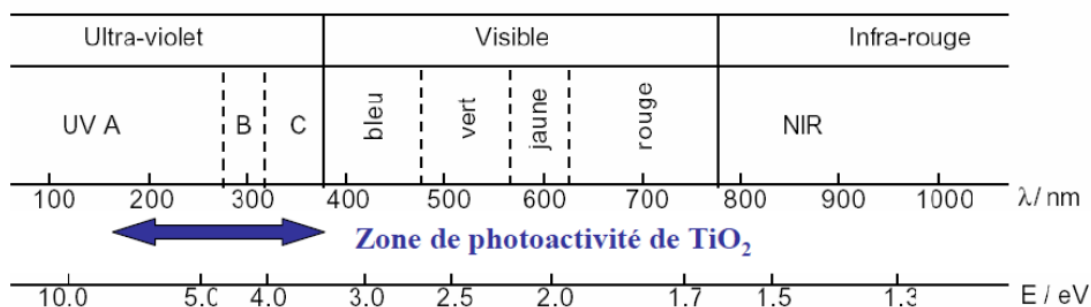


Fig. 3.7 : Spectre de la lumière avec la zone d'action du TiO₂.

Le traitement de l'eau par photocatalyse hétérogène utilise la partie la plus énergétique du spectre solaire ($\lambda < 400$ nm) afin d'induire des réactions d'oxydo-réduction.

En effet, pour le TiO₂, d'une bande Gap de 3,02 eV, l'activation de la réaction photocatalytique nécessite un rayonnement de longueur d'onde égale ou inférieure à 400 nm correspondant aux UV (Fig.3.8).

3.2.3 Les mécanismes moléculaires et les étapes d'une dégradation photocatalytique de composés organiques

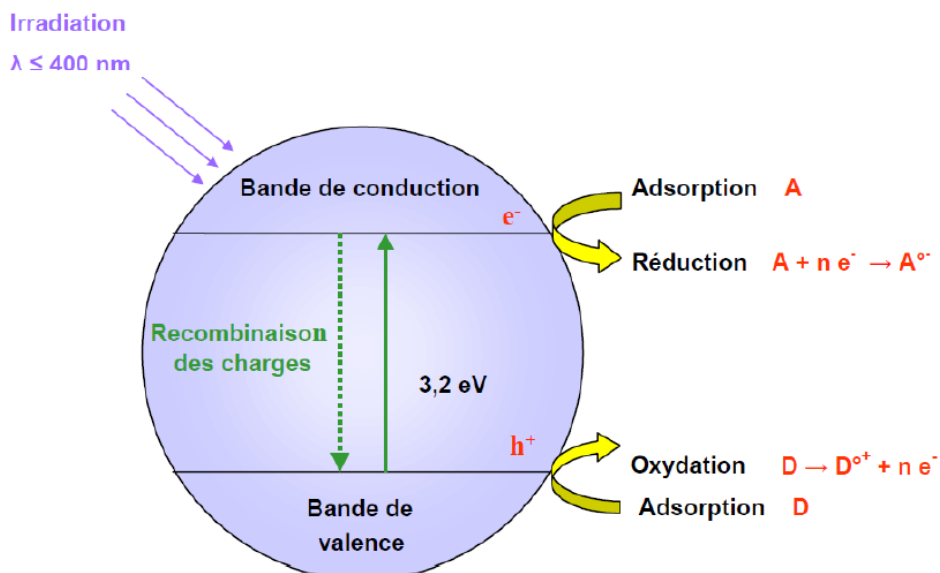


Fig. 3.8 : Principe de la photocatalyse hétérogène avec un semi-conducteur.

(T. Morikawa et al, 2001)

Le dioxyde de titane est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse hétérogène. D'autres semi-conducteurs ont été aussi testés, en particulier ZnO CdS et GaP ont l'avantage d'absorber, par rapport au TiO₂, une fraction plus importante du spectre solaire (C.F.I. Jabs et al, 2001; S. Moncada et al, 1991).

Malheureusement ces semi-conducteurs sont dégradés pendant le processus photocatalytique. Le TiO₂, au contraire, est stable et constitue un bon compromis entre efficacité et stabilité. Sa non-toxicité et son faible coût présentent par ailleurs des avantages considérables.

La photocatalyse sur surface réactive met en jeu trois phénomènes principaux :

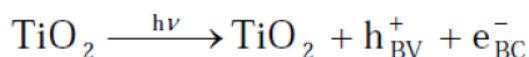
- l'adsorption du substrat organique ;
- la photoexcitation du semi-conducteur ;
- le transfert de charge entre le catalyseur et le substrat (**B. Neppolian et al, 2002**).

En milieu aqueux, les particules de catalyseur sont recouvertes de groupements hydroxyles ou de molécules d'eau physisorbées qui induisent l'adsorption de substrats organiques par interaction faible : électrostatique, hydrophobe ou liaison hydrogène (**E. Neyens et al, 2003**).

Après diffusion de la matière polluante à travers la couche limite du liquide jusqu'à l'interface du catalyseur et son adsorption en surface de TiO₂ ; On peut schématiser le processus en quatre étapes successives (**J.M. Herrmann et P. Pichat, 1989**) :

3.2.3 .1 Production de paires électron / trou

Les paires électrons /trou résultant de l'excitation du semi conducteur, Il y a alors création d'un site d'oxydation (trou h⁺) au niveau de la bande de valence, et d'un site de réduction (un électron e⁻) dans la bande de conduction.



3.2.3 .2 Séparation des électrons et des trous

La durée de vie des paires (e⁻/h⁺) est de quelques nanosecondes et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur. Dès lors, en l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, une réaction de recombinaison trou/électron très rapide a lieu. Pour que l'oxydation photocatalytique soit efficace, il faut bien entendu éviter cette recombinaison. Ceci est rendu possible par le transfert et le piégeage des charges libres vers des niveaux d'énergie intermédiaires grâce à des irrégularités de structure ou via des molécules adsorbées. Ainsi, le piégeage des électrons peut intervenir au niveau de sites défectueux du catalyseur (Ti³⁺ au lieu de Ti⁴⁺) ou des molécules d'oxygène adsorbées. Dans ce dernier cas, les molécules d'oxygène forment des espèces O₂^{o•} très réactives. Le schéma de la figure 1 résume les différentes réactions au niveau du catalyseur (TiO₂) tout en expliquant la dégradation des polluants.

3.2.3 .3 Réactions d'oxydation et de réduction intéressantes pour la dépollution

Les charges créées migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec des substances adsorbées susceptibles respectivement d'accepter ou de donner des électrons à condition que ces composés possèdent un potentiel redox thermodynamiquement compatible avec les niveaux énergétiques des bandes de valence et de conduction (**A.L. Linsebigler et al, 1995**).

Le transfert des charges est plus efficace si les espèces sont pré-adsorbées à la surface du photocatalyseur (**R.W. Matthews, 1988**).

- D'une part, les électrons réagissent avec des accepteurs (A) d'électrons tels que l'oxygène adsorbé pour former des radicaux superoxydes (Fig. 3.9.a).

En présence de protons adsorbés, le radical superoxyde peut mener à la formation d'un radical hydroperoxyde puis de peroxyde d'hydrogène décomposé à la surface du catalyseur en radical hydroxyle sous l'action des radiations, ou par réaction avec Ti³⁺ ou O₂^{o•}.

Dans le cas du TiO₂, le potentiel redox de la bande de conduction est très proche du potentiel de réduction de l'oxygène (**H. Gerischer et A. Heller, 1992**). C'est pour cette raison que l'oxygène sert de piège à électrons dans de nombreuses réactions photocatalytiques. L'anion

superoxyde et le radical hydroperoxyde sont formés et réagissent par réduction de l'accepteur d'électron.

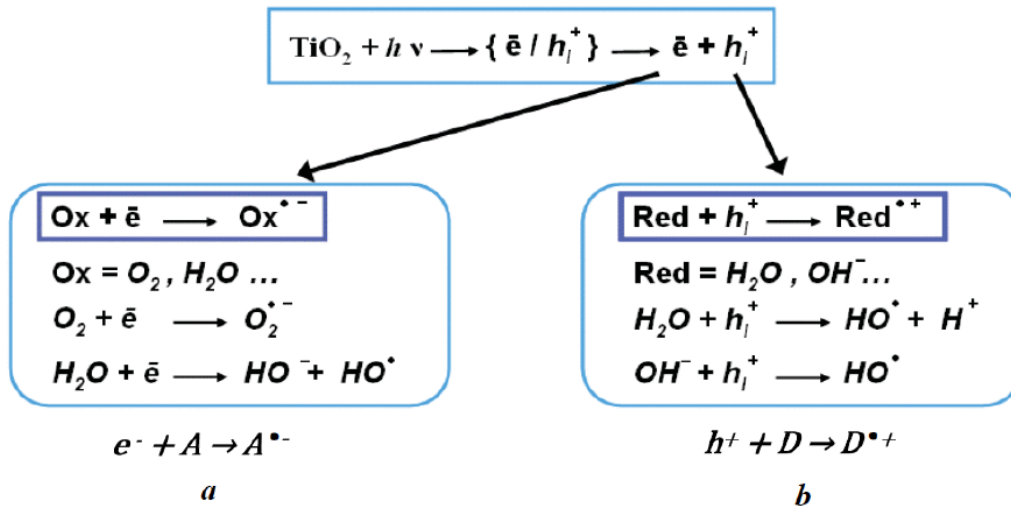


Fig. 3.9 : Réactions de réduction (a) et d'oxydation (b) pouvant avoir lieu en surface de TiO₂.

- D'autre part, les trous h⁺ réagissent avec certaines espèces susceptibles de donner des électrons. Ainsi, ils forment des radicaux hydroxyles en oxydant ces donneurs (D) d'électrons tels que l'eau, les anions OH⁻ et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur (Fig.3.9.b). Le piégeage des trous est réalisé par des donneurs d'électrons (exemple H₂O) adsorbés à la surface du photocatalyseur (T. Shiragami et al., 1989). Dans le cas de l'oxydation de H₂O, il y a formation de HOH⁺⁺ qui se fragmente rapidement pour donner un radical HO[•] et un proton H⁺ (H. Gerischer, 1993). La figure 3.10 schématise le déroulement de ces étapes.

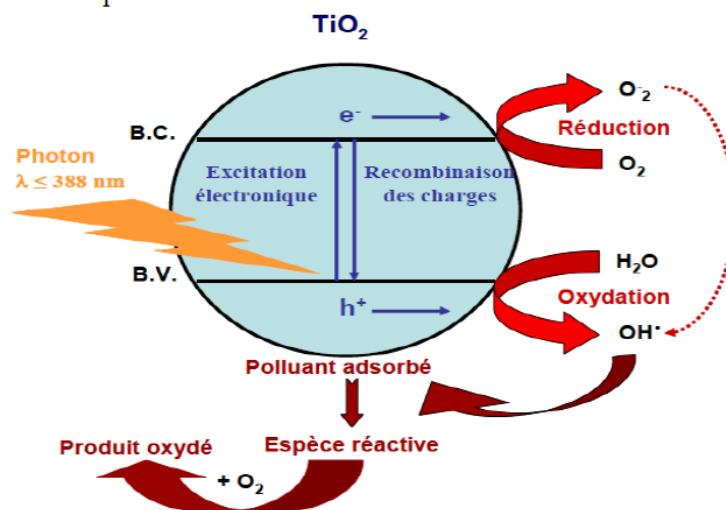


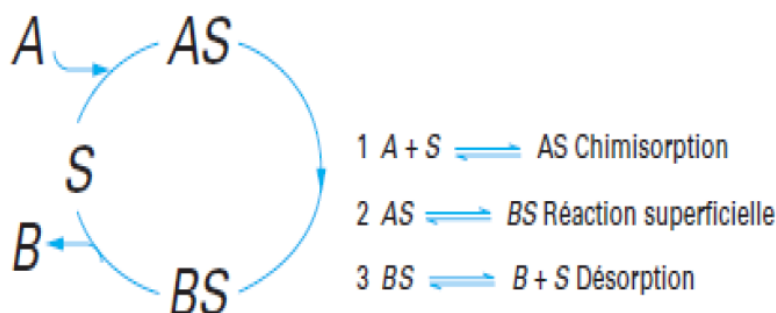
Fig. 3.10 : Mécanisme de dégradation photocatalytique dans une particule de semi-conducteur (J. McCormick, 2006).

3.2.3.4 Dégradation des molécules organiques

À leur tour, les radicaux générés (R[•], OH[•], O₂[•]) sont très oxydants et peuvent décomposer des polluants réfractaires (pesticides, herbicides, colorants, etc.) adsorbés sur la surface du

semi-conducteur, jusqu'à les minéraliser. Les produits finaux de ce mécanisme sont principalement de l'eau et du dioxyde de carbone.

Après la dégradation, il y'aura une désorption des produits de la réaction, puis leur diffusion de la couche limite vers le milieu liquide (dans la phase homogène). Ainsi le cycle catalytique est bouclé et le semi conducteur est apte à être encore excité (Fig. 3.11).



S : Site actif ; AS, BS : réactif A et Produit B chimisorbés

Fig. 3.11 : Le cycle catalytique de la réaction de réarrangement de A en B.
(Guisnet M., Naccache C., 2004).

3.2.4 Effet des paramètres opérationnels de la vitesse de dégradation par photocatalyse

Parmi les paramètres opérationnels influençant la vitesse de photodégradation des composés organiques, on trouve celle relative au catalyseur lui-même, le composé à dégrader et l'environnement photochimique réactionnel (Bosc, F, 2004).

3.2.4.1 La masse de catalyseur

La vitesse de dégradation des composés organiques dépend fortement de la masse de catalyseur ; au-dessus d'une certaine valeur, cette vitesse devient indépendante de la masse de catalyseur, dans le cas du TiO_2 en suspension elle est de 2,5 g / litre (Herrmann, 1999).

En effet, au-dessus d'une certaine valeur, la masse de catalyseur inhibe la transmission des photons (Saqib et Muneer, 2003).

3.2.4.2 La surface spécifique

Dans de nombreuses réactions photocatalytiques, il est possible de trouver une relation linéaire entre la vitesse de dégradation et la quantité de substrat adsorbé à la surface du photocatalyseur. Quand on augmente la surface spécifique (aire développée par unité de masse de solide photocatalytique), sans en changer les propriétés de surface, la vitesse de réaction entre les e^- et les h^+ avec le substrat devient plus rapide du fait du nombre plus important de molécules adsorbées entourant les paires (e^- , h^+). Ainsi une surface spécifique plus grande permet d'envisager une activité photocatalytique plus importante (A. Piscopo, 2002 ; M. Kaneko et I. Okura, 2002).

3.2.4.3 La nature du composé à oxyder

Les molécules organiques qui peuvent adhérer à la surface du photocatalyseur seront plus susceptibles d'être oxydées. En général, l'adsorption des composés possédant des groupes attracteurs d'électrons est plus importante que celle des composés possédant des groupes donneurs d'électrons. Par exemple, la dégradation photocatalytique des composés aromatiques dépend du groupe substituant. Bhatkhande *et al.* (2004) montre que le nitrobenzène est adsorbé plus fortement que le phénol, donc plus facilement dégradé par photocatalyse. Palmisano *et al.*, (2007) précisent que le phénol et le monochlorophénol sont dégradés plus rapidement que les di et tri-chlorophénols.

Par ailleurs, les molécules possédant des groupes fonctionnels attracteurs d'électrons, comme le nitrobenzène et l'acide benzoïque par exemple, sont moins réactifs avec le radical hydroxyle que les molécules possédant des groupes donneurs d'électrons (**Dore, 1989 ; Palmisano et al., 2007**).

3.2.4.4 La concentration initiale en substrat

L'oxydation des composés organiques par photocatalyse dépend également de la concentration initiale des composés. Si la concentration initiale est trop importante, le catalyseur peu être saturé, ce qui est un facteur d'inhibition de formation des radicaux hydroxyles (**Herrmann, 1999 ; Arana et al., 2004**).

3.2.4.5 La longueur d'onde

La vitesse de dégradation dépend fortement de la longueur d'onde pour des valeurs comprises entre 340 nm et 400 nm. En effet, l'activation de la réaction photocatalytique avec la bande Gap (de 3,02 eV) de TiO₂, nécessite un rayonnement de longueur d'onde égale ou inférieure à 400 nm.

3.2.4.6 Le flux lumineux

La vitesse des réactions de dégradation des composés organiques par photocatalyse dépend nécessairement de l'intensité de la source lumineuse (**Herrmann, 1999 ; Gimenez et al., 2002 ; Qamar et al., 2006**). La littérature mentionne que l'augmentation de l'intensité d'irradiation conduit globalement à une amélioration de la dégradation des composés polluants.

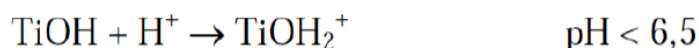
Pour ce qui concerne l'énergie solaire, il y a environ 5 % de cette énergie qui peut exciter le catalyseur pour des réactions de photocatalyse (**Wilke et Breuer, 1999**), le reste de l'énergie solaire contribue seulement à augmenter la température de la solution.

3.2.4.7 Influence du pH

Le pH est un paramètre important dans les réactions photocatalytiques, parce qu'il influe, d'une part, sur la charge de catalyseur et, d'autre part, sur les espèces présentes des composés à oxyder (forme dissociée ou forme moléculaire).

Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle le Point de Charge Nulle. A titre d'information, le point de charge zéro du catalyseur de type DEGUSSA - P25 est de 6,9 (**Kosmulski et al., 2006**).

Avant et après ce PCN, la surface hydroxylée de l'oxyde est alors chargée :



Les données de la littérature à ce sujet sont très nombreuses. Il a été noté, par exemple, que le dioxyde de titane est plus actif en milieu basique pour dégrader le colorant « Orange G » (**Guillard et al., 2003**), alors qu'un pH optimal de 3 a été rapporté par Mansilla *et al.*, (2006) pour la dégradation de l'EDTA.

Dans ces conditions, si l'on envisage la dégradation photocatalytique de composés organiques ionisés, leur dégradation sera très affectée par le pH. En effet, il peut y avoir des interactions répulsives entre le polluant ionisé et la charge de surface du photocatalyseur diminuant la probabilité de rencontre avec le photocatalyseur.

3.2.5 Modèle cinétique usuel en photocatalyse hétérogène

La photocatalyse en milieu aqueux est un procédé de catalyse hétérogène classique qui fait intervenir cinq étapes nécessaires pour permettre le déroulement des réactions hétérogènes à la surface du solide TiO_2 :

- Transfert des réactifs de la phase liquide à la surface de catalyseur ;
- Adsorption sur le catalyseur (au moins le composé cible) ;
- Réaction en phase adsorbée ;
- Désorption du (ou des) produit(s) de réaction ;
- Diffusion du (ou des) produit(s) dans la phase liquide.

La vitesse de la réaction de photocatalyse dépend ainsi de ces cinq étapes. Comme le radical hydroxyle réagit très rapidement et peu sélectivement et que le système est parfaitement agité, on peut faire l'hypothèse que le phénomène d'adsorption-désorption joue un rôle très important dans la cinétique de la photocatalyse.

Pour les réactions d'adsorption-désorption, de nombreuses équations peuvent être utilisées pour modéliser l'équilibre ou pour modéliser la cinétique d'adsorption.

En catalyse hétérogène, une simplification consiste à utiliser un modèle qui couple la cinétique de réaction et l'équilibre d'adsorption. Ce modèle dit de « Langmuir-Hinshelwood » suppose une réaction se produisant entre les espèces adsorbées sur la surface du catalyseur, avec une vitesse de réaction proportionnelle à la production d'espèces adsorbées. Son expression s'applique généralement bien à la photocatalyse (**Posner et Bowden, 1980**) et est de la forme suivante :

$$v_0 = - \frac{dC}{dt} = k\theta = k \left\{ \frac{KC}{1 + KC} \right\}$$

v_0 , vitesse initiale apparente (donc mesurée) de la réaction de photocatalyse (en M./s)

$\theta = N_{ads}/N_{max}$ (provenant de l'isotherme de Langmuir).

$$\theta = N_{ads}/N_{max} = \left\{ \frac{KC}{1 + KC} \right\}$$

K , constante d'équilibre d'adsorption de « Langmuir »,

k , constante de la vitesse de réaction de second ordre global,

C , concentration en composé (supposée à l'équilibre à chaque temps t de photocatalyse).

Si l'adsorption obéit au modèle défini ci-dessus, l'étape limitante du système est la transformation chimique du polluant sur le site actif situé à la surface du photocatalyseur.

La vitesse de disparition du polluant est donc déterminée par l'équation :

$$r = -dC_0/dt = k.\theta = k. (K.C_0) / (1 + K.C_0)$$

Avec k : constante de vitesse de la transformation chimique au niveau du site actif

Pour les solutions diluées ($C_0 < 10^{-3}$ mol/L), le terme $K.C$ devient très inférieur à 1, la réaction est du pseudo-premier ordre ; pour les solutions concentrées ($C_0 > 5.10^{-3}$ mol/L), au contraire, $K.C \gg 1$, la vitesse de réaction est d'ordre pseudo zéro et atteint un maximum.

De nombreuses réactions ont pu être étudiées par ce modèle même s'il possède des lacunes

En effet, il stipule que la totalité des réactions se déroulent à la surface ; or les espèces adsorbées peuvent désorber et migrer en solution où d'autres réactions ont lieu (**C.S. Turchi et D.F. Ollis, 1990**).

3.3 Le Dioxyde de titane

La photochimie des semi-conducteurs a été initiée par Becquerel en 1839. Il mit en évidence la formation d'un courant électrique lors de l'irradiation solaire d'une électrode de chlorure immergée dans une solution d'électrolytes (**A.E. Becquerel, 1839**). Un siècle plus tard, les propriétés photocatalytiques du pigment « titane blanc » utilisé dans les peintures ont été observées. En 1972, Fujishima et Honda ont réalisé la première décomposition de l'eau sur des électrodes de TiO₂ (**A. Fujishima et K. Honda, 1972**). Quatre ans plus tard, Carey et al. réalisèrent la dégradation du biphenyle et du chlorobiphenyle en présence de TiO₂ (**J.H. Carey et al, 1976**). Depuis, de nombreux travaux de recherche ont été menés dans le domaine de la photocatalyse, essentiellement dans un but de dépollution.

En raison de leur résistance à la photocorrosion, les oxydes métalliques possédant une structure électronique à bande interdite large sont très utilisés pour la photocatalyse. La stabilité et la non toxicité sont des critères importants pour le bon choix d'un photocatalyseur (**M.R. Hoffman et al, 1995**).

Parmi les oxydes métalliques, le TiO₂ est le matériau le plus utilisé en photocatalyse et le plus efficace pour la dégradation des polluants. C'est le semi-conducteur le plus approprié pour la photocatalyse dans un but de dépollution grâce à sa stabilité thermique et photochimique, son inertie chimique et biologique, il est non toxique et peut favoriser l'oxydation des composés organiques, y compris l'inactivation des microorganismes, ce semi-conducteur est employé intensivement dans des études du laboratoire et dans les installations pilotes comme photocatalyseur pour la réduction de la pollution.

D'autres semi-conducteurs semblent aussi utilisables que le TiO₂, mais, soit ils ne résistent pas aux solutions acides, tel est le cas de l'oxyde de zinc, ou se dégradent durant leur utilisation et, en conséquence, n'ont pas les mêmes perspectives d'application que le TiO₂ (**Bosc, 2004 ; Lasa et al., 2005**).

Le TiO₂ trouve également son application dans le domaine industriel, il est utilisé comme pigment blanc dans l'industrie du papier, de la peinture, de plastique et électronique. Il est également employé dans la protection solaire comme amortisseur des radiations UV, il est utile aussi comme détecteur de gaz (CO et CH₄) à température élevée (**McCormick, 2006**).

3.3.1 TiO₂ comme photocatalyseur

Un photocatalyseur est défini comme une substance qui est lancée par l'absorption d'un photon et accélère la vitesse d'une réaction, sans être consommée. Les facteurs qui influencent l'activité de photocatalyseur incluent : la structure, la dimension particulaire, les propriétés extérieures, la préparation et la résistance aux stress mécaniques. Suri et al. (1993) démontrent le fait que l'activité de la photoconversion est une fonction des propriétés du catalyseur, des espèces organiques à dégrader et des conditions expérimentales. Ils ont montré qu'un catalyseur ayant une activité plus élevée avec un composé ne pourrait pas nécessairement être le meilleur catalyseur pour la destruction des autres espèces organiques (**Lasa et al., 2005**).

Comme l'on peut voir sur le graphique de la figure 3.12, ces dernières années, le nombre de travaux sur TiO₂ comme photocatalyseur a fortement augmenté (**Pal. B et al., 1999 ; Tang. J. et al., 2003 ; Olalla J.F., 2007**).

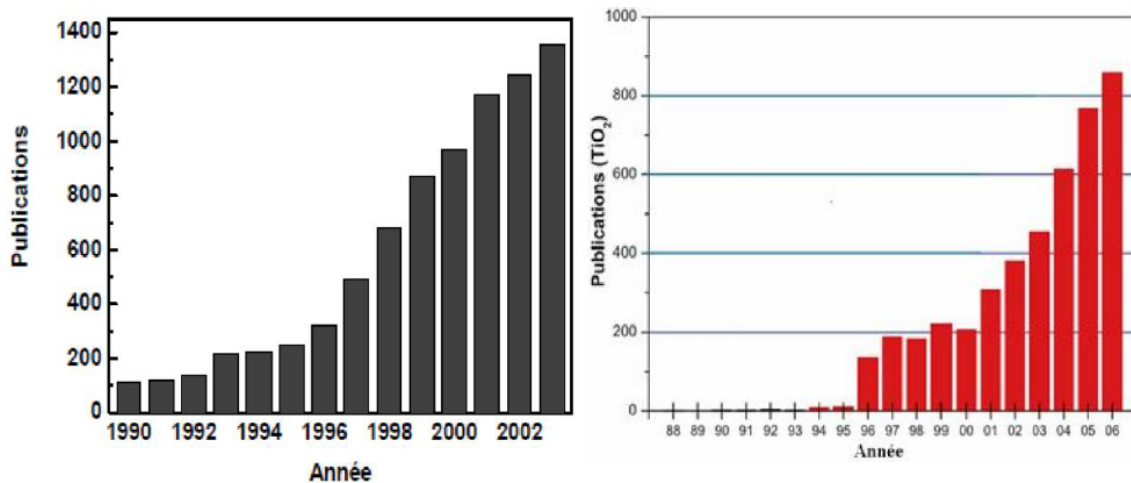


Fig. 3.12 : Evolution du nombre annuel de publications traitant de TiO₂ comme photocatalyseur.

3.3.2 Mise en œuvre du TiO₂

Le dioxyde de titane est utilisé dans les réactions en milieu aqueux, soit directement ajouté dans la solution sous forme suspension, soit fixé sur un support.

De nombreux travaux ont été réalisés à partir de suspension de dioxyde de titane et d'autres, moins nombreux, avec du dioxyde de titane supporté. Récemment, Nguyen (2007) montrent que le diclofénac et le sulcotrione sont bien dégradés dans un système photocatalytique avec un catalyseur de type PC 500 fixé sur du papier (Ahlström Papier Group) avec une concentration de 18 g/m².

Egalement, Wang *et al.* (2009) obtiennent une dégradation du chloro-4 phénol par photocatalyse avec un catalyseur de type nano-tube de dioxyde de titane. Leurs résultats montrent que 100 % de chloro-4 phénol sont dégradés (avec 50 % de diminution du DCO) après 3h d'irradiation par une lampe de 200 W à une longueur d'onde de 365 nm. Les principales caractéristiques des nano-tubes de TiO₂ sont un diamètre de tube de 60 à 100 nm et une surface spécifique de 285 m²/g.

3.3.3 Les propriétés physico-chimiques et formes allotropiques du TiO₂

Le dioxyde de titane possède trois formes cristallines : rutile, anatase et brookite. Il est présent dans la nature combiné à d'autres oxydes sous une forme rhomboédrique, la brookite, difficile à synthétiser en laboratoire et peu abondante, et sous deux formes tétraogonales : le rutile, phase thermodynamiquement stable et l'anatase, forme métastable. La transformation d'une phase à l'autre se fait à 600°C.

Parmi les formes cristallisées de dioxyde de titane, l'anatase est la plus photo-active des trois formes, mais elle est moins stable que le rutile.

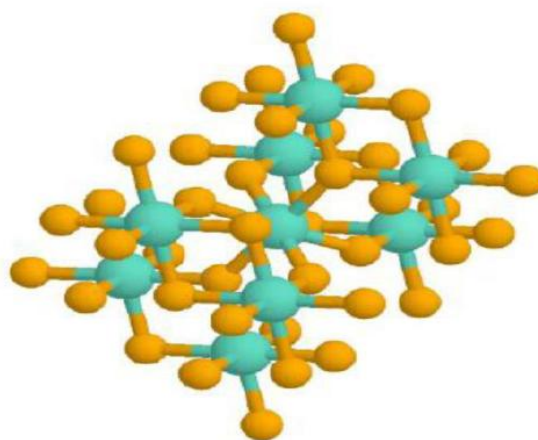
Les structures anatase et rutile sont formées d'octaèdres de TiO₆, un cation de Ti⁴⁺ étant au centre d'un octaèdre de six atomes d'oxygène (Fig. 3.13). Les cristaux ne diffèrent que par l'arrangement des octaèdres et de leurs distorsions.

Dans la forme anatase, chaque octaèdre est en contact avec huit autres octaèdres alors que dans la forme rutile, un octaèdre possède dix voisins. Les distances Ti -Ti sont plus grandes dans la forme anatase que dans la forme rutile alors que les distances Ti - O sont plus grandes dans la forme rutile que dans la structure anatase (R. Sanjines *et al.*, 1994).



Maille de l'anatase

$$E_g = 3,2 \text{ eV}$$
$$\rho = 3,894 \text{ g cm}^{-3}$$



Maille du rutile

$$E_g = 3,0 \text{ eV}$$
$$\rho = 4,250 \text{ g cm}^{-3}$$

Fig. 3.13 : Structures cristallines anatase et rutile du dioxyde de titane (● O, ● Ti)
(NIOSH, 2011).

L'anatase est moins dense que le rutile, elle a un gap de 3,23 eV (384 nm) et le rutile de 3,02 eV (411 nm), correspondant à la lumière ultraviolette.

La forme utilisée dans les différents usages industriels est presque toujours la forme rutile. Les performances photocatalytiques du rutile dépendaient fortement du procédé de préparation et de la nature du composé à traiter. Dans l'industrie, les poudres de TiO_2 sont principalement produites par l'attaque d'acide sulfurique sur de l'ilménite (FeTi_2O_5 , minéral naturel contenant entre 45% et 65% en masse de TiO_2) ou par le procédé mis en place par Du Pont de Nemours où l'extraction du titane se fait par carbochloration, entre 800°C et 1000°C, à partir de minerais riches en TiO_2 .

Selon Sarantopoulos (2007), du point de vue thermodynamique, l'anatase et le rutile sont aptes à initier des réactions d'oxydation photocatalytique car la position de la bande de valence est similaire. Cependant, dans plusieurs travaux scientifiques, l'anatase a été identifié comme la variété la plus efficace des deux en photocatalyse.

Cette différence d'efficacité peut être attribuée à différents paramètres. La mobilité des charges créées dans la matrice du semi-conducteur TiO_2 sous l'impact des photons, la taille des grains, la surface spécifique, le teneur en OH de la surface, l'adsorption des espèces à décomposer, l'absorption des photons UV (affectée par la taille des particules et la texture) sont des paramètres dont l'effet joue un rôle primordial sur la différence d'activité entre les deux variétés allotropiques.

Des travaux sur la photoconductivité comparée entre l'anatase et le rutile ont montré que la durée de vie des porteurs de charge, électrons et trous positifs, est plus élevée pour l'anatase que pour le rutile, la vitesse de recombinaison des porteurs de charge est significativement plus grande pour le rutile. Cette recombinaison ralentit la photodégradation des polluants car elle limite la formation des espèces oxydantes, nécessaires à la minéralisation des matières organiques adsorbées sur la surface des grains.

Ce sont ces différences de structure qui entraînent des différences de propriétés entre les deux formes. En effet, le rutile a plus de mal à adsorber l'oxygène. Ainsi, le piégeage des électrons est moins efficace, le nombre de recombinaisons électron-trou augmente et par conséquent l'efficacité photocatalytique du rutile est plus faible que celle de l'anatase (**J.M. Herrmann, P. Pichat, 1989**).

Le TiO₂ absorbe donc à des longueurs d'onde inférieures à 385 et 410 nm respectivement pour les formes anatase et rutile.

Selon les conditions de préparations, le dioxyde de titane cristallise dans l'une ou l'autre des phases, la transformation anatase / rutile a lieu entre 400°C et 900°C.

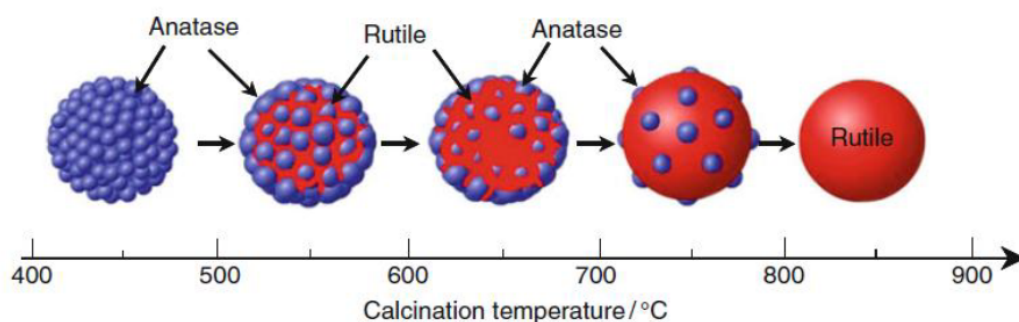


Fig. 3.14 : Schéma simplifié de la transformation de phase de TiO₂ en fonction de la température de calcination (Zhang et al. ,2006).

Le dioxyde de titane le plus vendu actuellement, pour ses propriétés photocatalytiques, est le P25 fabriqué par DEGUSSA, c'est un produit qui contient une majorité d'anatase (80 %) et une fraction de rutile (20 %). Sa surface spécifique est environ de 50 m²/g et une taille de particules de l'ordre de 20 nm.

On retrouve également l'anatase et le rutile vendus par Aldrich. La société Millenium Inorganic Chemicals travaille sur l'élaboration de nouveaux photocatalyseurs. Le but de ces travaux est la synthèse de TiO₂ ayant des propriétés physiques et chimiques bien particulières. Dans notre étude nous avons utilisé le TiO₂ supporté.

Comme modèle, on peut donner les caractéristiques d'un produit commercialisé par la firme Ahlstrom (France) (réf : média1048) : Le dioxyde de Titane PC500 de marque Millennium inorganic chemicals S.A. (Anatase : > 99%, Surface spécifique 350 à 400 m²/g, Taille des particules = 5-10 nm) est supporté sur des fibres naturelles et synthétiques non tissées en utilisant un liant inorganique. Le liant est une dispersion colloïdale de SiO₂ (EP1069950B1 European patent). De la zéolite (UOP, 2000 m²/g) a été utilisée pour augmenter la surface spécifique et améliorer ainsi les propriétés de l'adsorption du photocatalyseur. L'image au microscope électronique à balayage du photocatalyseur est montrée sur la figure 3.15.

Les fibres de cellulose enchevêtrées (Fig. 3.15, gauche) forment la matrice organique du média1048. Cette matrice est ensuite couverte par un mélange liant silice/PC500 (Fig. 3.15, milieu) qui assure la tenue mécanique de TiO₂ à la surface du média 1048.

Comme signalé plus haut, la réaction de recombinaison trou/électron est un facteur qui limite l'efficacité de cette méthode, c'est pourquoi de nombreuses recherches sont effectuées pour augmenter l'efficacité photocatalytique.

Dans cette optique, on peut envisager le dopage du semi-conducteur par d'autres métaux (pour élargir la gamme d'adsorption vers le visible) ou encore l'addition au milieu réactionnel d'accepteurs d'électrons (ozone, peroxyde d'hydrogène, Fe³⁺, ...) limitant la recombinaison des charges et renforçant considérablement la formation de radicaux OH[°].

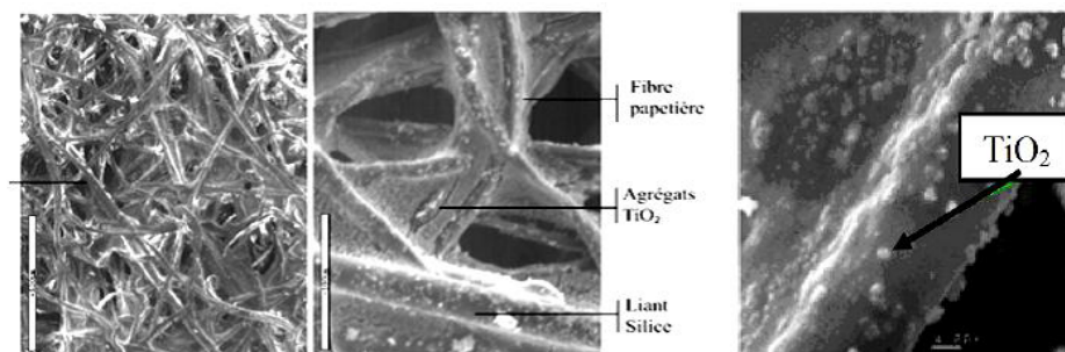


Fig. 3.15 : Vues au MEB de dioxyde de Titane sur fibres de cellulose (N. Barka, 2008).

3.3.4 Profil toxicologique général du nanomatériau du TiO₂

Les particules de TiO₂ sont connues par leur inertie chimique et biologique, cependant, plusieurs études réalisées sur les particules les plus fines de ce catalyseur ont mis en évidence quelques suggestions concernant sa réactivité et son aspect dangereux pour l'homme.

Les études épidémiologiques sur les nanoparticules inorganiques de TiO₂ n'ont pas permis de démontrer une augmentation du risque de morbidité ou de mortalité liées au cancer pulmonaire chez les travailleurs affectés à la production de TiO₂ (NIOSH, 2005).

Aucune étude n'a été faite concernant des travailleurs manipulant ou utilisant le TiO₂. Le *National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH)* considère que les preuves sont actuellement insuffisantes pour désigner le TiO₂ comme un agent cancérigène potentiel pour la voie inhalée.

Le NIOSH a élaboré en 2005 un document de travail qui fournit des recommandations concernant l'exposition professionnelle au TiO₂. Il recommande une valeur limite d'exposition de 0,1 mg/m³ pour les particules ultrafines de TiO₂ de dimensions nanométriques, alors que la limite recommandée pour les particules fines de TiO₂ est de 1,5 mg/m³ (pour une exposition jusqu'à 10 h par jour pendant une semaine de travail de 40 h). Cette différence reflète l'influence de la surface spécifique dans la toxicité des particules ultrafines. Le respect de ces recommandations devrait diminuer le risque de cancer pulmonaire à moins de 1 sur 1 000 chez les travailleurs exposés au TiO₂ (NIOSH, 2005). L'organisme a conclu que :

- l'effet tumorigène de l'exposition au TiO₂ ne semble pas être lié au produit ou à une action directe, mais serait plutôt fonction de la dimension des particules et de leur surface qui agirait comme un mécanisme génotoxique secondaire (non spécifique) associé à une inflammation chronique et une prolifération cellulaire ;
- les indices indiquent que l'exposition professionnelle à des faibles concentrations de TiO₂ produit un risque négligeable de cancer du poumon chez les travailleurs, il n'est pas possible de déterminer si l'exposition à des fortes concentrations est cancérigène chez l'humain ;
- les limites d'expositions recommandées peuvent permettre de réduire les risques qui peuvent être associés au développement de l'inflammation pulmonaire et du cancer (1,5 mg/m³ pour les particules fines et 0,1 mg/m³ pour les particules ultrafines ; 10 h pendant une semaine de travail de 40 h).

Le NIOSH considère que les indices sont insuffisants pour classer le TiO₂ comme « cancérigène professionnel potentiel ».

De son côté, le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) considère que les preuves de la cancérogénéicité du TiO₂ chez l'homme sont insuffisantes, mais qu'elles sont suffisantes chez l'animal (**IARC, 2006**). En février 2006, un groupe consultatif du CIRC pour la révision des monographies a réévalué la classification du dioxyde de titane qui était considéré comme inclassable quant à sa cancérogénéicité pour l'homme (groupe 3). L'organisme l'a reclassifié comme « agent cancérogène possible pour l'homme (groupe 2B) ». Cependant, le CIRC mentionne que les études souffraient de limitations méthodologiques (par exemple concernant la classification des expositions, la dimension des particules, l'enrobage). Le TiO₂, sous forme pigmentaire et ultrafine, a été testé pour sa cancérogénéicité par diverses voies d'exposition (inhalation, orale, intra-trachéale, injections) chez plusieurs espèces animales (rat, souris).

L'évaluation du CIRC a tenu compte de considérations mécanistes et d'autres données pertinentes (**Baan R., 2007**) les données humaines disponibles par inhalation concernent des rapports de cas qui ont montré un dépôt dans le tissu pulmonaire et les ganglions lymphatiques ;

- une étude clinique par ingestion de fines particules de TiO₂ a montré une absorption gastro-intestinale dépendante de la dose avec une grande variation interindividuelle des concentrations sanguines ;
 - les études chez les rongeurs ont montré une atteinte dépendante de la dose de la clairance par les macrophages alvéolaires ;
 - la clairance des particules ultrafines de TiO₂ était plus lente que celle des particules fines ;
 - chez les rongeurs, la toxicité pulmonaire est plus forte après une exposition aux particules ultrafines qu'après une exposition aux particules fines (sur une base de masse). Ces différences seraient reliées à la charge pulmonaire en termes de surface de particules, et sont considérées comme résultant de l'atteinte de la phagocytose et la séquestration des particules dans le tissu interstitiel ;
 - les particules ultrafines de TiO₂ inhibent la phagocytose des macrophages alvéolaires humains *in vitro* à une concentration massique à laquelle cet effet n'est pas produit pour les particules fines ;
 - l'induction *in vitro* de dommages à l'ADN, qui suggère la génération d'espèces réactive d'oxygène, est plus forte pour les particules ultrafines que pour les particules fines.
- L'ACGIH, American Conference of Governmental Industrial Hygienists, (**ACGIH, 2005**) classe le dioxyde de titane comme substance non classifiable comme cancérogène pour l'homme (groupe A4).

L'ACGIH a évalué le dioxyde de titane (TiO₂) comme une « substance non classifiable comme cancérogène pour l'homme » en se basant sur l'absence d'indice concluant entre l'exposition au dioxyde de titane et le cancer, ainsi que sur des résultats négatifs ou non concluants concernant l'activité cancérogène chez les animaux.

Il a été montré que le dioxyde de titane, même sous forme nanométrique, ne présente pas de risque sanitaire en l'absence d'activation (**Cai, Kubota et al. 1992**). Sa très large utilisation comme pigment blanc et comme additif pour plastiques avec une production japonaise pour 2007 supérieure à 250.000 tonnes a permis d'obtenir des études de toxicité sur de très longues durées sans qu'on puisse mettre en évidence un caractère carcinogène, c'est de plus un matériau très stable et biocompatible, lorsqu'il n'est pas activé (**Boffetta, Soutar et al. 2004 ; Cui, Liu et al. 2005**).

De son côté, le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) considère que les preuves de la cancérogénicité du TiO₂ chez l'homme sont insuffisantes, mais qu'elles sont suffisantes chez l'animal (**IARC, 2006**). En février 2006, un groupe consultatif du CIRC pour la révision des monographies a réévalué la classification du dioxyde de titane qui était considéré comme inclassable quant à sa cancérogénicité pour l'homme (groupe 3). L'organisme l'a reclassifié comme « agent cancérogène possible pour l'homme (groupe 2B) ». Cependant, le CIRC mentionne que les études souffraient de limitations méthodologiques (par exemple concernant la classification des expositions, la dimension des particules, l'enrobage). Le TiO₂, sous forme pigmentaire et ultrafine, a été testé pour sa cancérogénicité par diverses voies d'exposition (inhalation, orale, intra-trachéale, injections) chez plusieurs espèces animales (rat, souris).

L'évaluation du CIRC a tenu compte de considérations mécanistes et d'autres données pertinentes (**Baan R., 2007**) les données humaines disponibles par inhalation concernent des rapports de cas qui ont montré un dépôt dans le tissu pulmonaire et les ganglions lymphatiques ;

- une étude clinique par ingestion de fines particules de TiO₂ a montré une absorption gastro-intestinale dépendante de la dose avec une grande variation interindividuelle des concentrations sanguines ;
- les études chez les rongeurs ont montré une atteinte dépendante de la dose de la clairance par les macrophages alvéolaires ;
- la clairance des particules ultrafines de TiO₂ était plus lente que celle des particules fines ;
- chez les rongeurs, la toxicité pulmonaire est plus forte après une exposition aux particules ultrafines qu'après une exposition aux particules fines (sur une base de masse). Ces différences seraient reliées à la charge pulmonaire en termes de surface de particules, et sont considérées comme résultant de l'atteinte de la phagocytose et la séquestration des particules dans le tissu interstitiel ;
- les particules ultrafines de TiO₂ inhibent la phagocytose des macrophages alvéolaires humains *in vitro* à une concentration massique à laquelle cet effet n'est pas produit pour les particules fines ;
- l'induction *in vitro* de dommages à l'ADN, qui suggère la génération d'espèces réactive d'oxygène, est plus forte pour les particules ultrafines que pour les particules fines.

L'ACGIH, American Conference of Governmental Industrial Hygienists, (**ACGIH, 2005**) classifie le dioxyde de titane comme substance non classifiable comme cancérogène pour l'homme (groupe A4).

L'ACGIH a évalué le dioxyde de titane (TiO₂) comme une « substance non classifiable comme cancérogène pour l'homme » en se basant sur l'absence d'indice concluant entre l'exposition au dioxyde de titane et le cancer, ainsi que sur des résultats négatifs ou non concluants concernant l'activité cancérogène chez les animaux.

Il a été montré que le dioxyde de titane, même sous forme nanométrique, ne présente pas de risque sanitaire en l'absence d'activation (**Cai, Kubota et al. 1992**). Sa très large utilisation comme pigment blanc et comme additif pour plastiques avec une production japonaise pour 2007 supérieure à 250.000 tonnes a permis d'obtenir des études de toxicité sur de très longues durées sans qu'on puisse mettre en évidence un caractère carcinogène, c'est de plus un matériau très stable et biocompatible, lorsqu'il n'est pas activé (**Boffetta, Soutar et al. 2004 ; Cui, Liu et al. 2005**).

Chapitre 4

Coagulation électrochimique appliquée au traitement des eaux usées

4.1. Principe d'électrocoagulation

L'électrocoagulation est une méthode de traitement des eaux basées sur le principe de la dissolution électrochimique d'un métal sacrificiel.

C'est une technique de séparation alternative à la coagulation floculation qui permet la formation des cations métalliques (Fe^{2+} ; Fe^{3+} ; Al^{3+}) *in situ* par électrodissolution d'anode métallique soluble suite au passage d'un courant (ou potentiel) entre deux électrodes (Fer ou Aluminium en générale) immergées dans un électrolyte contenu dans un réacteur.

Les cations coagulants et les hydroxydes métalliques vont alors « interagir » avec les particules colloïdales chargées négativement et permettent la neutralisation de leur charge et leur coagulation ; Il s'en suit une concentration des espèces colloïdales dans la région proche de l'anode (**Matteson et al., 1995 ; Parga et al., 2005a ; Ofir et al., 2007**).

Zongo (2009), confirme les travaux de Rovel, de 1947, et constate que l'action directe d'un champ électrique sur une eau résiduaire permet de créer des conditions d'une bonne coagulation-floculation. En effet, le champ électrique permet de créer, d'une part, un gradient de vitesse affectant toutes les particules chargées notamment les ions et les colloïdes facilitant ainsi leur rencontre (**Debillemont, 1996**) et, d'autre part, en utilisant les anodes de fer et d'aluminium, on arrive à faire passer en solution des quantités contrôlables d'ions métalliques indispensables à la création de floccs de taille suffisante.

Un schéma des mécanismes intervenant au cours du procédé d'électrocoagulation est donné sur la figure 4 .1. On pense que les réactions entre les espèces vont suivre un ordre imposé par l'écoulement du fluide et la diffusion des ions Fe^{2+} et OH^- libérés à la surface des électrodes. Les ions Fe^{2+} vont rencontrer les colloïdes avant de réagir avec OH^- , et ce d'autant plus que les colloïdes sont chargés négativement.

Ce procédé se caractérise donc par l'action d'un champ électrique ayant pour effet de mettre en mouvement les particules colloïdales chargées. Cependant, contrairement à l'agitation mécanique intervenant au cours du procédé de coagulation floculation, les particules mises prioritairement en mouvement au cours de l'électrocoagulation sont les particules les plus petites et les plus chargées.

L'application du procédé est rendue possible par l'utilisation d'anodes dont la solubilisation électrolytique entraîne la coagulation. De plus, la floculation est favorisée par la mise en mouvement des particules colloïdales sous l'action du champ électrique. L'avantage réside dans l'absence d'agitation mécanique susceptible de briser les floccs formés (**Persin & Rumeau, 1989 ; Mollah et al., 2004**). Ainsi, la séparation de la masse aqueuse est réalisée par flottation ou par décantation.

En effet, Au cours du traitement, plusieurs processus électrochimiques, physicochimiques et chimiques peuvent être observés :

- * l'électrophorèse (déplacement de particules chargées sous l'effet du champ électrique);
- * la réduction cathodique et chimique des composés organiques et inorganiques ainsi que la formation de dépôts métalliques à la cathode.
- * les interactions chimiques entre les ions Fe^{+2} (ou Al^{+3}) générés par dissolution anodique, et les anions présents dans les eaux usées (sulfures, phosphates, etc.), lesquelles entraînent la formation de composés insolubles ;

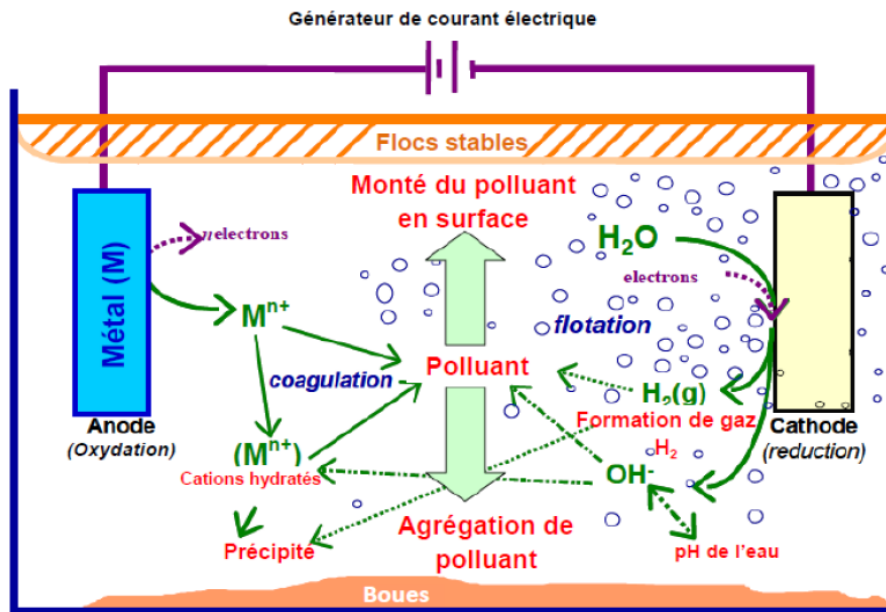


Fig. 4.1 : Schéma des mécanismes de l'électrocoagulation avec des électrodes métalliques (Holt *et al.*, 2001).

- * la flottation de particules solides et d'impuretés dissoutes dues à la présence de bulles de gaz d'hydrogène (H_2) générées à la cathode ;
- * l'adsorption des polluants à la surface des hydroxydes ferreux (ou des hydroxydes d'aluminium), lesquels possèdent une forte capacité d'adsorption (**Bureau, 2004**).

Actuellement, l'électrocoagulation est considérée comme un procédé complexe avec une multitude de mécanismes synergiques concourant au traitement de la pollution. Divers auteurs ont pu identifier trois catégories de mécanismes en électrocoagulation -les phénomènes électrochimiques,- la coagulation et la floculation - l'hydrodynamique (**Martinez, 2007**), le schéma de la figure 4.2 illustre l'interaction des divers phénomènes interagissant lors de l'électrocoagulation.

4.2 Déstabilisation des suspensions colloïdales par l'électro- coagulation

Les particules colloïdales sont soumises à deux types de force qui conditionnent la stabilité de la suspension : les forces de répulsion liées aux charges superficielles des colloïdes et les forces d'attraction de type Van der Waals liées à la surface spécifique et à la masse des colloïdes ainsi qu'à la nature du milieu. La résultante de ces forces favorise ou non la rencontre des particules.

Dans le cas des eaux naturelles, les colloïdes sont majoritairement chargés négativement, la force de répulsion des colloïdes est supérieure à la force d'attraction créant ainsi un système colloïdal stable.

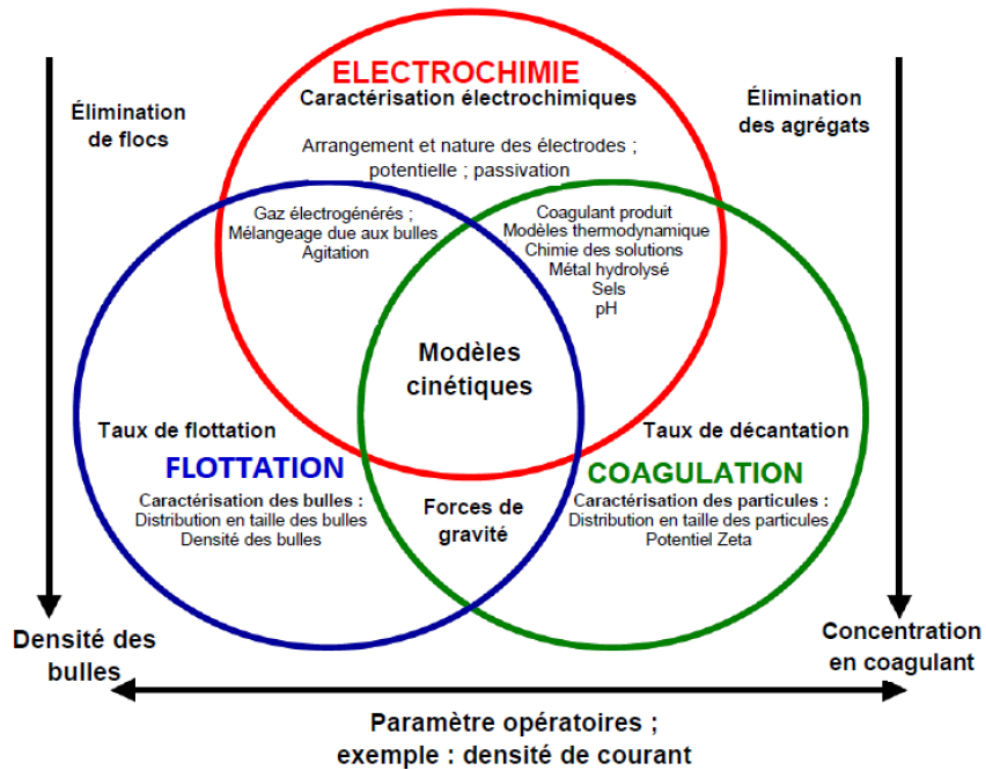


Fig.4.2 : Relation entre les bases scientifiques et les paramètres opératoires de l'électrocoagulation sur le diagramme de Venn.

4.2 .1 Coagulation-floculation

La coagulation-floculation facilite l'élimination des MES (Matières En Suspension) et des colloïdes en les rassemblant sous forme de floccs dont la séparation s'effectue par décantation, flottation et/ou filtration. C'est donc un traitement physique qui permet d'éliminer tout ou une partie des polluants des effluents notamment les fractions particulaires inertes ou vivantes, les fractions floculables de matières organiques et de certains métaux lourds, les micropolluants associés aux MES et les macromolécules colloïdales.

Le temps de décantation des particules coagulées dépend du type de particules, du diamètre des particules et de leur surface spécifique. Ce temps va d'une seconde pour du gravier coagulé ayant un diamètre de 10 mm et une surface spécifique de $600\text{m}^2/\text{m}^3$ à 20 ans pour du colloïde de $102\mu\text{m}$ ayant une surface spécifique de $6.108\text{m}^2/\text{m}^3$ (Degremont, 2005).

Il est donc impossible que certaines particules notamment les colloïdes et les particules à surface spécifique très élevée décantent naturellement. Pour obtenir la décantation de ces particules, il faudrait assembler un très grand nombre de colloïdes en agrégats d'au moins 10 à $100\mu\text{m}$. Malheureusement, ces particules exercent entre elles des forces de répulsion de nature électrostatique empêchant leur assemblage. C'est ce phénomène qui rend certaines suspensions totalement stables.

La déstabilisation des entités en suspension passe par des phénomènes d'adsorption, expliqués par la théorie de la double couche. Elle explique comment les colloïdes sont traités par coagulation.

4.2.2 Théorie de la double couche

Les colloïdes sont généralement chargés négativement. Afin de neutraliser cette charge négative de surface, des ions positifs présents dans l'eau brute ou ajoutés sont attirés et forment une couche autour du colloïde. Diverses théories expliquent le phénomène

(Bensadok, 2007).

- **Théorie de Helmholtz** : selon cette théorie, la totalité de la surface du colloïde est recouverte par les ions positifs assurant ainsi une électroneutralité.

- **Théorie de Gouy-Chapman** : La couche d'ions positifs est inégalement répartie autour du colloïde ; la neutralité s'obtient à plus grande distance.

- **Théorie de Stern** : elle combine les deux et arrive à la neutralisation des colloïdes par une double couche.

La figure 4.3 montre les différentes couches et le potentiel électrique des particules colloïdales.

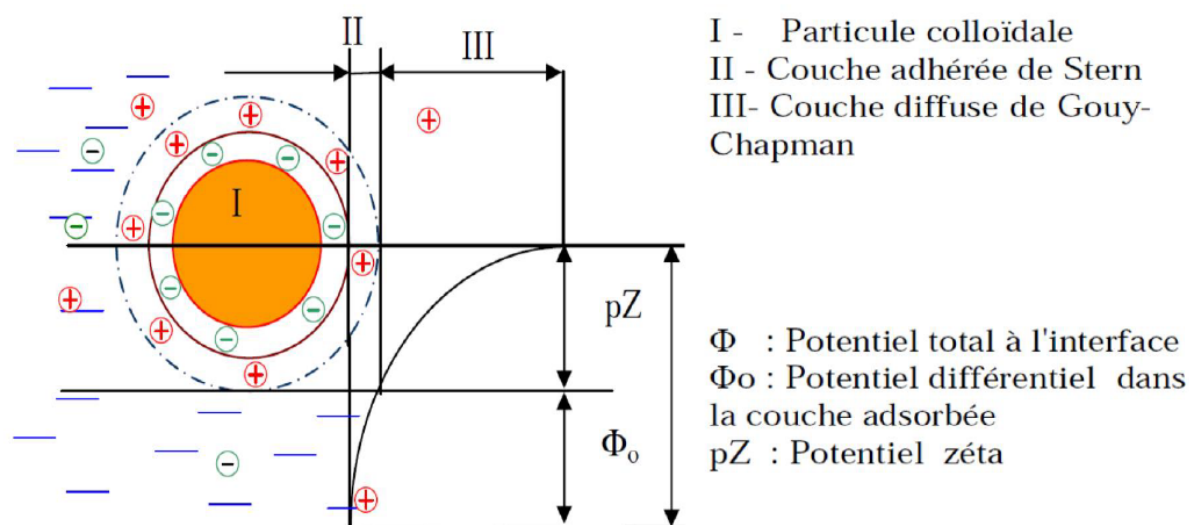


Fig. 4.3 : Potentiel électrique de particules colloïdales (Bensadok, 2007).

Un colloïde se caractérise par deux potentiels :

- Potentiel thermodynamique ou potentiel de Nernst ;
- Potentiel zéta ou potentiel électrocinétique.

Le potentiel thermodynamique est présent à la surface même du colloïde mais est malheureusement non mesurable par des méthodes simples.

Le potentiel zéta reste négatif comme la charge générale des colloïdes. Il donne le niveau de l'interaction mutuelle des colloïdes et se mesure par électrophorèse.

4.2.3 Électrocoagulation et principales lois de l'électrolyse

Une des principales lois explicitant les réactions d'électrocoagulation est la seconde loi de Faraday. Elle montre que la quantité d'ions métalliques dissous par oxydation anodique est proportionnelle à l'intensité imposée et à la durée d'électrolyse mais inversement proportionnelle à la valence de l'ion formé (Vik *et al.*, 1984 ; Prétorius *et al.*, 1991 ; Rubach *et al.*, 1997 ; Parga *et al.*, 2005b). Ottewill et Walsh (1995) expriment la seconde loi de Faraday relative à une électrode comme :

$$m_{\text{théorique}} = \frac{M}{n} \times \frac{I \cdot t}{F}$$

avec $m_{\text{théorique}}$: masse théoriquement dissoute (g)
 M : masse molaire de l'ion considéré ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
 n : Nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction considérée
 I : Intensité imposée aux bornes des électrodes (A)
 t : durée d'électrolyse (s)
 F : constante de Faraday = $96485,3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Selon Dobolyi (1978), Groterud et Smoczynski (1986) et Prétorius *et al.* (1991), le rendement Faradique (RF) est de 100 % pour des électrodes en fer.

En revanche, Lewandowski (1977) et Cañizares *et al.* (2005) avancent qu'en raison d'une dissolution chimique, ce rendement pour des électrodes en aluminium est supérieur à 100 %. La masse perdue par des électrodes en aluminium lorsqu'elles sont soumises à un courant continu est de 1,15 à 1,20 fois plus importante que celle prévue par la loi de Faraday (**Chen *et al.*, 2000**). Picard (2000) confirme ce rendement d'environ 120 %.

La loi de Faraday s'applique à toutes les réactions électrochimiques mais la quantité dissoute dépend également du nombre d'électrodes et du mode de connexion. Selon Papp (1994), il existe plusieurs modes de connexion : le mode monopolaire série, le mode monopolaire parallèle et le mode bipolaire série.

4.3 Connexions électriques dans les cellules électrochimiques

En électrocoagulation, les anodes et les cathodes utilisées peuvent avoir différentes configurations. Elles peuvent se présenter sous forme de plaques, de boules, de sphères à lit fluidisé, de fil, de tige et de tube.

Ces électrodes peuvent être constituées de divers métaux qui sont choisis de manière à optimiser le procédé de traitement. Les deux métaux communément utilisés sont le fer et l'aluminium (**Koby et al., 2003**). Enfin, Le procédé d'électrocoagulation peut être utilisé seul ou en série avec d'autres procédés dans une chaîne de traitement des eaux.

Différents types de connexion peuvent être utilisées dans les cellules électrochimiques Les électrodes peuvent être monopolaire branchées en série ou en parallèle, ou encore bipolaires branchées en série. L'arrangement en série nécessite une plus forte tension de cellule dû à la plus grande résistance que doit traverser le courant. Toutefois, le même courant traverse toutes les électrodes. En arrangement parallèle, le courant est divisé entre les différentes séries d'électrodes. Le potentiel de cellule pour la circulation d'un courant donné correspond donc à la résistance d'un seul couple d'électrodes.

En pratique, les arrangements en série sont préférables puisqu'ils permettent d'utiliser un plus faible courant et une forte différence de potentiel.

Les différentes possibilités de connexion sont illustrées à la figure 4.4.

Brett et Brett (1993) conseillent d'utiliser le mode bipolaire en série car il ne nécessite que deux connexions électriques quel que soit le nombre d'électrodes. Ce mode de connexion permet de travailler à de faibles densités de courant et de générer de manière plus efficace et plus rapide les espèces coagulantes (Mameri et al., 1998 ; Parga et al., 2005a ; Koby et al., 2003).

Ghosh et al. (2008) étudient l'influence du mode de connexion des électrodes sur l'élimination du fluorure. Ils optent pour un mode de connexion bipolaire en série permettant d'améliorer l'élimination pour une durée de traitement plus faible. (Mollah *et al.*, 2001).

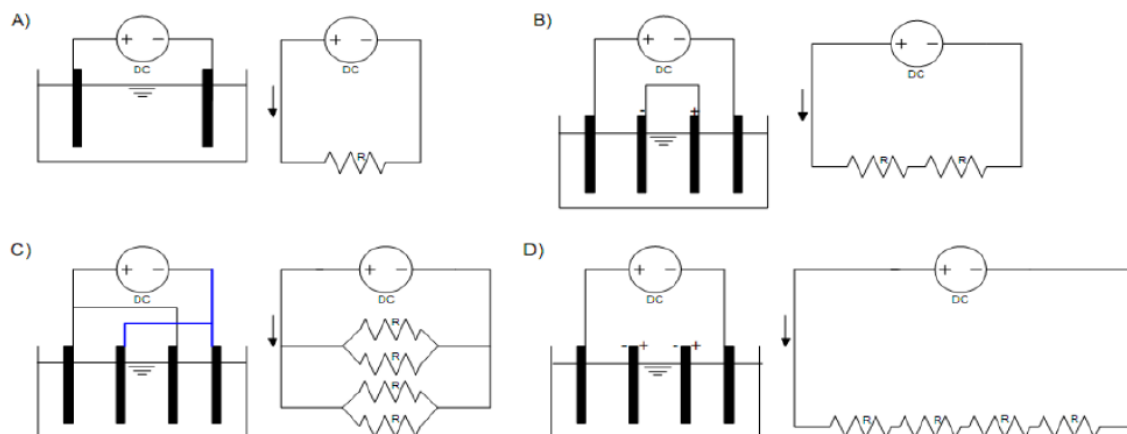


Fig.4.4. Arrangement des cellules et correspondance électrique. A) Monopolaire. B) Monopolaire en série. C) Monopolaire en parallèle. D) Bipolaire

La quantité dissoute dépend du mode de connexion monopolaire ou bipolaire. Dans le mode bipolaire, pour (p) électrodes, le système sous tension est constitué de (p-1) anode (**Jiang et al ., 2002**) et la masse dissoute à l'anode s'exprime alors de la façon suivante :

$$m_{\text{théorique}} = \frac{M}{n} \times \frac{I \cdot t}{F} \times (p - 1)$$

Dans le cas d'électrodes en fer avec un rendement faradique anodique unitaire, la masse de fer dissous à l'anode est donc :

$$m = 1,042 \times I \times (p-1) \text{ en g.h}^{-1}$$

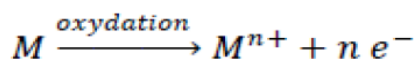
Pour un réacteur continu avec un débit imposé constant, la concentration en fer dissous (en g/L) est donc (avec Q_e , débit d'alimentation du réacteur) :

$$c = \frac{m_{\text{théorique}}}{Q_e} = \frac{1,042 \cdot I \cdot (p-1)}{Q_e}$$

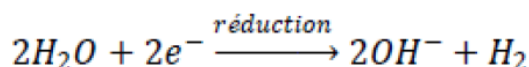
4.4 Mécanismes réactionnels de l'électrocoagulation : cas des électrodes en fer

Les mécanismes d'élimination d'ions par électrocoagulation sont expliqués avec deux exemples spécifiques entraînant aluminium et fer. En effet, Un courant passe à travers une électrode métallique générant les deux processus suivants (**Holt, et al, 1999**).

- Oxydant le métal (M) en son cation (M^{n+}) selon :



- Simultanément, l'eau est réduite en gaz d'hydrogène et l'ion hydroxyle selon :



D'après Casillas, 2007, l'eau en contact des surfaces de fer forme un film d'eau très mince et en présence d'oxygène, une corrosion spontanée de fer peut être initiée. La figure 4.5 illustre la corrosion de fer en contact avec l'eau.

Le fer sous oxydation dans un système électrolytique produit l'hydroxyde de fer, $Fe(OH)_n$, où $n = 2$ ou 3. Deux mécanismes ont été proposés pour la production de $Fe(OH)_n$ (Yousuf et al., 2001).

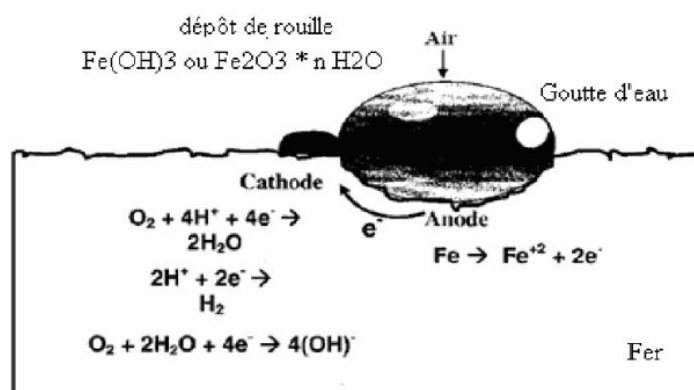
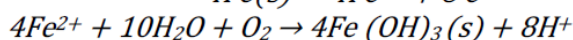
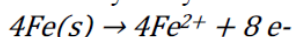


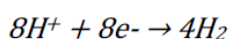
Fig.4.5 : Corrosion de Fer en contact avec l'eau.

Mécanisme 1:

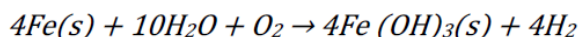
- Anode : Le fer ferreux peut facilement être oxydé en fer ferrique dans la solution pour conduire à la formation d'hydroxydes ferriques :



- Cathode :

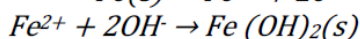
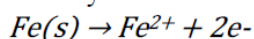


- Total :

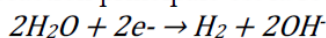


Mécanisme 2 :

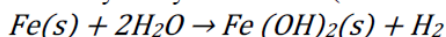
- Anode : le métal est oxydé suivant la réaction :



- Cathode : la réaction principale est la réduction de l'eau :



- Total : Les cations Fe^{2+} ainsi formés ne restent pas en solution et réagissent avec l'eau pour former les hydroxydes ferreux (si d'autres espèces ne consomment pas le fer) :



En outre, le $Fe(OH)_n(s)$ formé reste dans le courant aqueux comme suspension gélatineuse, qui peut enlever les polluants qui se trouvent dans d'eau et le H_2 , produit comme une conséquence de la réaction redox, peut enlever les matières organiques dissoutes ou n'importe quelles matières en suspension par flottation (Zongo, 2009).

Cependant, les ions Fe^{3+} peuvent subir une hydratation et suivant le pH de la solution, les espèces $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)^{2+}$, et $Fe(OH)_3$ peuvent être présentes dans les milieux acides.

4.5 Formation d'hydroxydes de fer

Par la production in situ d'ions de fer, Fe^{2+} et Fe^{3+} dans un milieu aqueux et en fonction du pH de la solution, il y a formation d'hydroxydes de fer de différentes formes.

La répartition de ces différentes espèces en fonction du pH a été déterminée par Neff (2003).

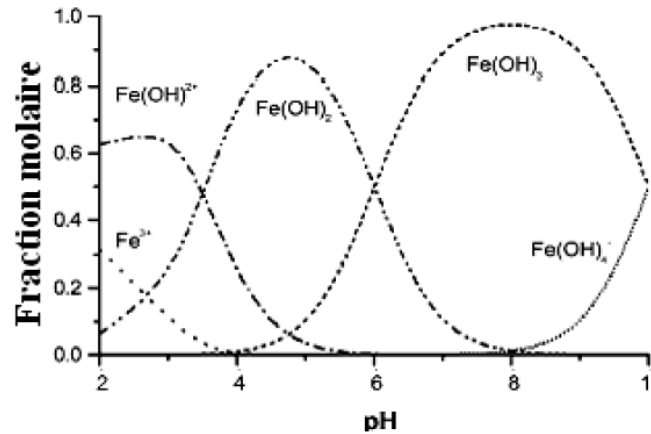


Fig.4.6 : Fractions et répartition molaires du fer II, fer III et de produits d'hydrolyse de fer dissous en fonction de pH (Duan et Gregory 2003).

Dans les milieux alcalins, les ions $Fe(OH)_6^{3-}$ et $Fe(OH)_4^-$ peuvent également être présents. Il est, donc, tout à fait clair qu'électrocoagulation des espèces anioniques et cationiques soit possible par usage de plaque en fer comme électrode sacrificielle (Yousuf, et al. 2001).

Le mécanisme dominant peut varier pendant le processus dynamique au fur et à mesure que la réaction progresse, il peut certainement changer avec les changements des paramètres opératoires et des types de polluants.

Par ailleurs, plusieurs travaux portant sur les procédés d'EC ont montré que la séparation des matières agglomérées en solution à l'issue de l'adsorption des polluants, peut se réaliser de deux façons :

- Par décantation (Hu et al., 2007 ; Yldiz et al., 2007).
- Par flottation (Hector et al., 2007 ; Essadki et al., 2007).

Généralement, la récupération des boues s'effectue en aval du réacteur électrochimique, grâce à un bassin de décantation (Ping et al., 2005).

Il existe certaines applications où la récupération s'effectue dans le réacteur lui-même (Henrik et al., 2006).

D'après la figure 4.6, on peut remarquer que :

- en milieu acide : Le fer ferreux est sous la forme Fe^{2+} , cette forme prédominant jusqu'à une valeur de pH = 9.
- Les complexes $FeOH^+$, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_4^{2-}$ et $Fe(OH)_3^-$ apparaissent dans les milieux alcalins.
- en milieux très acides ($0 < pH < 2$) : Le fer ferrique est sous la forme Fe^{3+} et devient rapidement minoritaire au profit des complexes hydroxylés qui se forment à des pH compris entre 3 et 9.

4.6 Électrocoagulation vis-à-vis de la matière organique

L'oxydation électrochimique des matières organiques présentes dans les eaux résiduaires constitue un phénomène complexe, du fait de la richesse du milieu en diverses substances et des multiples réactions pouvant se produire simultanément au cours de l'opération.

4.6.1 Phénomène chimique

Lors du procédé d'électrocoagulation, le coagulant est produit in situ par oxydation électrolytique du matériau de l'anode (**Holt et al., 2002 ; Casqueira et al., 2006**), conduisant à l'élimination des matières organiques. Ainsi Mollah et al, (2001) résumant ce processus comme suite :

- a- La formation des coagulants par l'oxydation électrolytique de métaux sacrificiels
- b- La déstabilisation des contaminants, des polluants, des matières en suspension et la cassure des émulsions.
- c- L'agrégation des phases déstabilisées pour former les floccs. Cette étape peut être résumée par les sous étapes suivantes :
 - Présence forte de la double couche diffuse autour des espèces chargées obtenues grâce aux interactions des ions métalliques provenant de la dissolution de l'anode sacrificielle;
 - Neutralisation des espèces ioniques présentes dans l'eau par les cations;
 - Formation de floccs comme le résultat de l'agglomération des particules et des colloïdes autour de l'espèce coagulée (**Zongo, 2009**).

Les mécanismes d'élimination des substances organiques dissoutes via précipitation et/ou adsorption sur floccs sont évoqués par divers auteurs (**Jiang et al., 2002**).

4.6.2 Processus électrolytique

L'action du processus électrochimique sur la matière organique conduit essentiellement à son oxydation directe à la surface de l'anode et/ou à son oxydation indirecte en solution.

4.6.2.1 Oxydation directe

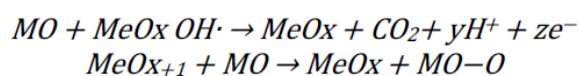
Selon Labanowski (2004), lors d'une oxydation directe, la matière organique est tout d'abord adsorbée sur l'anode puis transformée par une réaction de transfert d'électrons ou bien détruite par des espèces oxydantes adsorbées sur l'électrode. Les mécanismes d'oxydation de la matière organique passe par une électrolyse de l'eau à l'anode produisant les radicaux hydroxyles adsorbés :



Les radicaux hydroxyles adsorbés peuvent former de l'oxygène actif chimiquement adsorbé :



La matière organique est alors oxydée soit par les radicaux hydroxyles, soit par l'oxygène actif en CO₂ :



4.6.2.2 Oxydation indirecte

La matière organique peut être également oxydée via des processus d'oxydation indirecte. En effet, suivant les conditions expérimentales et les électrodes utilisées, l'oxydation de l'eau peut induire la formation d'oxygène et ensuite des radicaux tels que OH[•] et O[•] qui participent alors à l'oxydation de composés organiques pour former du CO₂ (**Labanowski ,2004**).

4.6.3 Impact sur la matière organique

Afin de mieux comprendre la réactivité de la MO en électrocoagulation, de nombreux auteurs ont cherché à définir les impacts du phénomène chimique et du process électrolytique sur divers composés organiques. Ainsi que :

- Chen (2004), signale que le type d'électrode est déterminant dans le type de transformation subi par la MO.

-Ciorba et al., (2000) rapportent que la matière organique peut avoir des effets sur le comportement électrochimique des électrodes notamment sur leur potentiel et par conséquent sur les réactions d'oxydoréduction susceptibles d'exister.

-Murphy et al. (1992) et Johnson et al. (2000) précisent aussi l'importance d'une élévation de température sur la rapidité de dégradation des composés organiques.

4.7 Efficacité du procédé d'électrocoagulation

Le procédé d'électrocoagulation présente des avantages et des inconvénients par rapport aux autres procédés physico-chimiques de traitement des eaux usées (**Rajeshwar, Ibanez, 1997 ; Pathak, 2003 ; Farooqui, 2004 ; Bennajah, 2007**).

4.7.1 Avantages

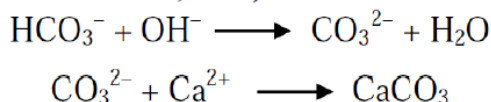
De nombreux auteurs ont comparé le procédé électrochimique d'électrocoagulation avec les procédés chimiques classiques de coagulation floculation nécessitant l'ajout de sels métalliques comme produits coagulants (**Picard, 2000**) :

- Pratiquement aucun ajout chimique n'est exigé, ce qui évite les problèmes de la pollution secondaire par les produits chimiques
- L'efficacité des procédés d'électrocoagulation à déstabiliser les polluants colloïdaux très fins en une seule étape, comparé aux procédés chimiques qui nécessitent des étapes de traitement plus lentes et des quantités de coagulant plus élevées.
- Une production minimale des boues plus denses et moins hydrophiles rend la décantation et la flottation plus aisée et permet de réduire le temps et les coûts de traitement de ces boues
- Le champ électrique entre les électrodes conduit à la destruction de certaines souches de bactéries. C'est un effet bactéricide sans aucune formation de dérivés hypochloreux ou d'autres dérivés du chlore.
- L'électrocoagulation offre la possibilité de traiter des effluents par oxydation et réduction de plusieurs composés dissous tel que les nitrites, les sulfures, les cyanures, les sulfites, les chromates et les ions fluorures.
- La biodégradabilité des effluents traités par électrocoagulation est améliorée. Ce perfectionnement est dû à la non-toxicité de la forme d'aluminium utilisée et à la faible salinité du milieu.
- L'utilisation de l'électrocoagulation permet de réduire le temps de traitement ; ce procédé permet aussi un grand gain en compacité des installations et une possibilité d'automatisation.
- La simplicité du matériel, la facilite d'exécution et les frais relativement bas rendent cette technique plus rentable.
- Ce processus n'exige pas une grande maintenance puisque il est contrôlé électriquement et est dépourvu de pièces mobiles.
- La nécessité de faible intensité, permet une exécution du système même au moyen d'un panneau solaire simple.
- Les bulles de gaz produites pendant l'électrolyse peuvent porter les polluants au dessus de la solution où, ils sont plus facilement concentrés, collectés et éliminés.
- Les effluents issus d'électrocoagulation peuvent être réutilisés avec un faible coût de recyclage, puisque ces eaux contiennent du faible taux en matières solides dissoutes par rapport aux effluents de traitement chimique.
- Les flocs formés pendant le procédé d'électrocoagulation tendent à être beaucoup plus grandes, plus stable et faciles à séparer par filtration.
- La technique de l'électrocoagulation peut être utilisée en association avec d'autres techniques de traitement.

4.7. 2 Limites de l'électrocoagulation

Ce procédé électrochimique présente quelques limites ; La conductivité de l'eau brute est en effet un paramètre important à prendre en compte lors d'une électrocoagulation car si elle est insuffisante, le courant ne circule pas entre les électrodes et le procédé ne peut pas fonctionner (**Mollah et al., 2004**). Ainsi, pour remédier à ce problème de dysfonctionnement, un ajout de sels est réalisé, le plus souvent sous forme de NaCl. Cet ajout permet de réduire la tension de cellule à intensité constante en raison de la diminution de la résistance ohmique de l'effluent. La consommation d'électricité par conséquent diminue (**Rubach & Saur, 1997; Merzouk et al., 2008**).

Une augmentation de la tension à appliquer peut également être nécessaire en raison d'une augmentation de la résistance de la cellule. Cette augmentation de la résistance de la cellule est due à un dépôt de carbonate de calcium à la cathode en présence d'ions calcium et hydrogénocarbonate (**Persin & Rumeau, 1989**). Les réactions mises en jeu sont les suivantes:



Les principaux inconvénients de l'électrocoagulation sont :

- Le coût élevé de l'électricité dans certaines régions ;
- L'élimination des composés organiques, dans un certain cas peut conduire à la formation des composés organiques chlorés toxiques surtout en présence des chlorures dans les effluents ;
- Les eaux usées avec des teneurs élevées en acide humique et fluviqique peuvent conduire à la formation des tri-halo-méthanés ;
- Développement des mauvais goûts et des odeurs très désagréables lorsque il y a présence des phénols et des produits en décomposition avec le chlore ;

Pour répondre aux limites de ce procédés, plusieurs voie sont mise en œuvre :

- L'adition de certains ions tels que les chlorures, permet d'éviter le phénomène de passivation des électrodes d'aluminium ;
- Une inversion périodique de la polarité permettre d'éviter l'apparition des dépôts de tartre au niveau de la cathode (cette formation de tartre est provoqué par la présence des d'ions calcium et des hydrogénocarbonates) ou bien par un simple nettoyage mécanique périodique des électrodes à l'aide de solutions acides ;

4.7. 3 Evaluation et coût énergétique

* la consommation d'énergie est donnée par la formule suivante (**El-Ashtoukhy, 2009**) :

$$\text{Consommation d'énergie}(kWhm^{-3}) = \frac{VIt}{v(l)}$$

Où : V= la tension (volt) ; I= l'intensité (A) ; t= temps de traitement (h) ; v =Volume traité (litre).

* le coût énergétique est calculé en mesurant la différence de potentiel (d.d.p.) entre l'anode et la cathode et en utilisant la relation suivante (**Montiel, 2000**) :

$$\text{Coût énergétique}(kWhl^{-1}) = \frac{I}{V} \int_{t_i}^{t_n} (ddp) dt$$

Où la d.d.p. est mesurée en Volts, le courant appliquée (I) en Ampères (constante pendant tout le procédé) et le temps (t) en secondes, V est le volume (litres) de l'eau usée dans chaque expérience.

Deuxième partie :
Matériel et méthodes

Chapitre 5

Démarche expérimentale

5.1 Mise en œuvre de la biopile témoin « B₀ »

5.1.1 Caractérisation microbiologique et physicochimique du sol pollué

Le sol qui fait l'objet de l'étude provient d'une station d'essence et de lavage graissage, les paramètres considérés dans notre étude sont :

a. La caractérisation microbiologique :

Le dénombrement de la flore bactérienne et révélation de présence des champignons (levures et moisissures), cela avant le début de traitement en biopile et au cours de ce bioprocédé. Pour que le sol soit biologiquement actif à la biodégradation des HP, il doit contenir au moins 10^7 UFC/g.

b. La caractérisation physicochimique : concerne la teneur en humidité (%H), la détermination du pH, la concentration en azote total, en phosphore et en carbone organique, la matière organique ainsi que la teneur en HP totaux. Les conditions optimales de conduite de biopile signalées dans la bibliographie sont : un %H compris entre 15 et 25 % ; un pH allant de 5 à 9 et un rapport C/N/P correspondant à 100/10/1.

Il existe deux approches de bioremediation des sols pollués par biopile :

- bioaugmentation : la biomasse utilisée est apporté de l'extérieur,
- biostimulation : les microorganismes autochtones (préexistant dans le sol à traiter) seront favoriser pour atteindre une charge microbienne suffisamment abondante et apte à biodégrader le polluant considéré.

C'est cette dernière approche qui a été suivie dans la présente étude.

5.1.2 Préparation de la préculture dans un bioréacteur agité

L'obtention d'une charge microbienne suffisante à partir du sol à traiter repose sur le principe d'assurer les conditions favorables au développement des microorganismes, cela concerne des paramètres physicochimiques tel que le pH, le taux d'humidité qui influence l'activité de l'eau a_w , une agitation suffisante pour assurer une aération et un mélange des composés du milieu ; ainsi que les paramètres nutritionnelles assurant la présence de substrats sources de carbone, d'azote et de phosphore assimilables (rapport C/N/P de 100/10/1). L'objectif étant de soumettre la biomasse préexistante aux mêmes conditions opératoires que celle de la biopile.

La source de carbone dans notre cas est le polluant même (HP).

La masse du sol représente 1% du poids total du sol à traité, le volume d'eau déminéralisée représente une portion de 10% en poids (sol/eau).

La préparation de la préculture s'effectue dans un bioréacteur bien agité, à température ambiante pendant trois jours.

Le sol à traiter est divisé en trois lots, un lot Témoin de 6 Kg et deux autres lots de 20Kg chacun, ce qui représente un totale de 46 Kg à partir des quels 460g sont prélevées pour obtenir un inoculum par préculture. Un volume de 4,6 l d'eau distillée contenant 2,3g d'urée (source d'azote) et 0,575 g de K_2HPO_4 (source de phosphore), est ajouté au sol de la préculture.

L'ensemble est mélangé à 290 tours/min, cela dans un bioréacteur de volume suffisant pour contenir les constituants de la préculture, la préculture est conduite à une température ambiante (21,5°C en moyenne) et un pH neutre (7,5).

Chaque lot recevra une fraction de la préculture (13% pour le témoin et 43,5% pour chacun des deux autres lots).

Après trois jours d'enrichissement dans le bioréacteur, l'inoculum obtenu est réparti sur les trois lots du sol à traité pour l'être bien mélangé et transféré dans l'installation de la biopile. La solution riche en nutriment sera additionnée d'un surfactant anionique (SDS) à une teneur de 0.1% dans le but de solubiliser les HP liés aux particules du sol.

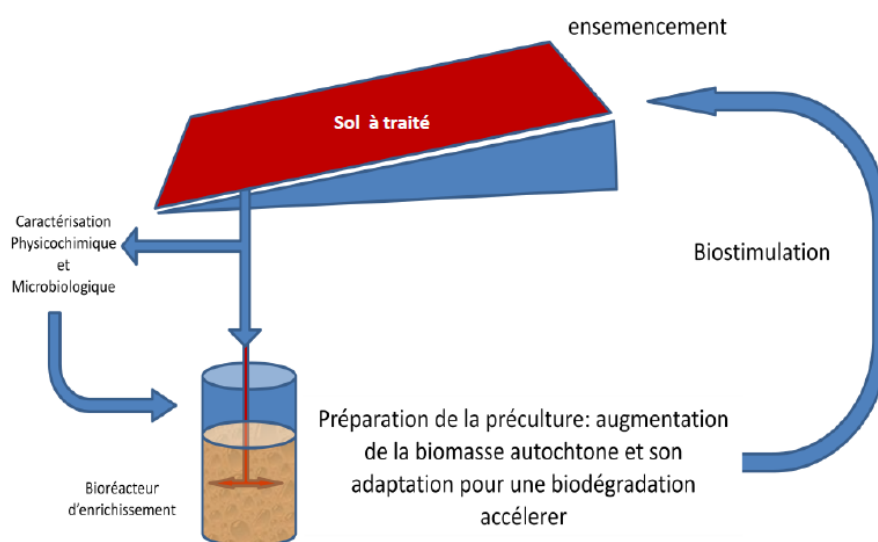


Fig.5.1 : Schéma représentatif de la Biopile.

5.1.3 Description de l'installation de la biopile

Les trois lots à traiter sont répartis sur trois récipients de section rectangulaire et montés sur une plate forme métallique, formant une pente de 13° avec l'horizontale.

Pour récupérer le lixiviat au cours du traitement, la partie antérieure des récipients est aménagée par un dispositif en V s'ouvrant sur un récipient cylindrique.

Pour assurer une bonne aération du sol au cours du traitement, un circuit de tuyauterie perforé sur des distances équivalentes est fixé sur les parois des récipients. Ce circuit est lié à un compresseur qui assure une aération à une pression de 1 bar.

5.1.4 Démarrage et conduite de la biopile : les conditions opératoires

Avant d'êtreensemencé par l'inoculum, le sol contaminé doit être préparé pour la biodégradation. Cela consiste en l'ajustement de la teneur en humidité entre 20% et 25% et du rapport C/N/P à 100/10/1. Rappelons que la source de carbone dans notre cas est le polluant lui-même. La teneur du sol en hydrocarbures est de 25g/kg.

Le sol sera retourné chaque semaine, la teneur en humidité est ajustée tous les trois jours pendant les premières semaines puis une fois par semaine par la suite. A chaque ajustement une partie de volume de la solution d'ajustement est collecté à la sortie de la biopile ; Le volume récupéré est traité par la photocatalyse hétérogène et l'électrocoagulation bipolaire.

La teneur en HP est estimée chaque semaine, la concentration de l'azote totale ainsi que celle du phosphore assimilable est révélée chaque semaine dans un premier temps puis une fois par quinzaine. Un suivi de pH est effectué chaque semaine.

L'aération est réalisée par 1 compresseur durant la journée, et au moyen de pompes aquarium pendant la nuit.

5.2 Biopile couplée à la photocatalyse hétérogène sur TiO₂ supporte sur film de fibres de verre « B₁ »

5.2.1 Description et montage du réacteur photochimique

Le réacteur photocatalytique utilisé dans notre étude est de type TFBR Thin film fixed bed reactor c.à.d. Reacteur à lit fixe à film mince, Il est composé de :

- Un réservoir d'un volume de 3L supporté sur une plaque métallique.
- Un diffuseur de lixiviat lié au réservoir au moyen d'une vanne réglable et contenant des tuyaux diffuseurs permettant de distribuer et de régler le débit d'écoulement du lixiviat sur la largeur du réacteur.

- Un cadre métallique disposé horizontalement et légèrement incliné, supportant une plaque de verre sur laquelle sera déposé le film contenant le catalyseur formant ainsi un lit photocatalytique. C'est le siège de la photocatalyse hétérogène. Les dimensions du lit catalytique sont de 27 X 50 cm soit une surface réactionnelle de 1.35 m².
- Un dispositif permettant de récupérer le lixiviat après son passage à travers le lit catalytique.
- Trois lampes, source de rayonnement UV, sont fixées parallèlement aux axes horizontal et longitudinal de la plaque de verre.



Fig.5.2 : Photographie du réacteur photochimique.

5.2.2 Lancement d'un traitement de lixiviat sur le lit photocatalytique

Après une acidification à pH 5, le lixiviat collecté à partir de la biopile est transféré dans un réservoir où il subit une aération pour être diffusé sur la largeur du lit catalytique à un débit équivalent à 1ml/s.

Le lit photocatalytique est préalablement activé par le passage d'un film de molécules d'eau distillée de faible épaisseur, et l'application du rayonnement UV pendant quelques minutes (5 à 10 min).

Le suivi du pH est réalisé toutes les 30 min et si nécessaire ajuster à 5.

Des prélèvements réguliers de lixiviat au cours de traitement sont réalisés toutes les 2 heures pour le suivi de l'évolution de la teneur en HP totaux.

Le lixiviat est recyclé vers la tête du réacteur jusqu'à atteindre un temps de traitement de 12h.

5.3 Biopile couplée à l'électrocoagulation par électrodes bipolaires en fer « B₂ »

5.3.1 Montage du réacteur électrochimique

Un récipient en plexyglasse d'un volume d'un litre. La forme supérieure du réacteur est d'une section rectangulaire tandis que la partie inférieure est de section triangulaire équilatère permettant de rassembler les boues formés du réacteur sans gêner les électrodes métalliques qui libèrent le floculant.

Sur les parois internes des deux plaques latérales, des fentes sont creusées à des distances équivalentes de 1 cm, cela afin de loger les électrodes de fer transversalement dans le réacteur.

Les électrodes sont reliées à un générateur d'énergie électrique par des faisceaux en cuivre.

Le lixiviat est recyclé à l'aide d'une pompe péristaltique à un débit de 490ml/min, assurant l'agitation et l'homogénéisation du milieu liquide.

La configuration utilisé dans ce travaille est l'électrocoagulation Bipolaire.



Fig.5.3 : Photographie du réacteur électrochimique.

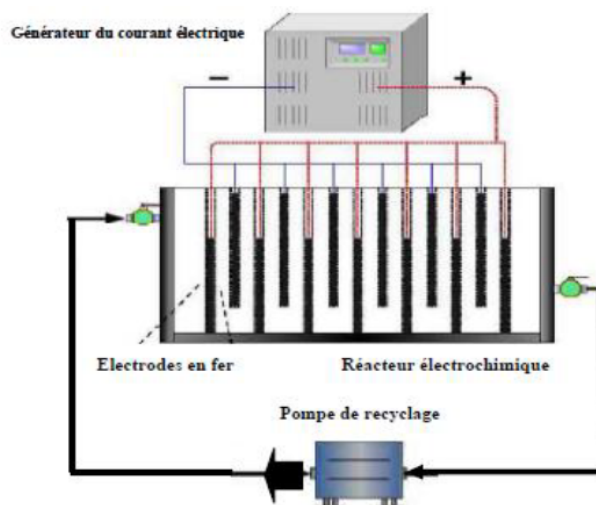


Fig.5.4 : Schéma représentatif du procédé d'électrocoagulation.

5.3.2 Préparation des électrodes

Durant l'électrocoagulation, on utilise des électrodes en fer d'une dimension de 6,5 X 7 cm soit une surface de 45,5 cm². Le flocculant est produit in situ par l'application d'un champ électrique à un pH déterminés.

Avant d'être mise en marche la surface des électrodes doit être propre ne contenant pas d'adsorbants qui peuvent empêcher le phénomène de libération de flocculant, ceci par le frottement de cette surface à l'aide d'un papier à verre puis les électrodes sont plongés dans une solution acide permettant l'élimination de toute substance indésirable.

Deux électrodes sont perforées pour la fixation des fils électriques et représenteront l'anode et la cathode du réacteur électrochimique.

5.3.3 Conduite de l'électrocoagulation

Avant de transvaser le lixiviat dans le réacteur électrochimique, son pH est ajusté à 5. Le pH est suivi durant toute la période de traitement.

En premier lieu, on cherche la densité de courant la mieux adapter à notre lixiviat, cela par le traçage de la courbe de polarisation : $I = f(E)$, l'intensité du courant correspondante à cette densité sera appliquer entre les électrodes du réacteur.

Ainsi, le lixiviat est traiter dans le réacteur tout en le recyclant entre les électrodes du réacteur grâce au flux engendré par la pompe, la polarité du réacteur est inverser pou divers intervalle de temps (5, 10, 15,20 min). Les floccs formés sont débarrassés à chaque fois qu'ils atteignent un volume débordant les cotés du réacteur. L'opération est suivie pendant 90min. deux prélèvement sont réaliser au début de l'EC est à la fin du procédé pour apprécier l'abattement des HP dans le lixiviat.

Un suivi de la turbidité normaliser ainsi que de la conductivité électrique permet de mieux étudier le procédé.

5.3.4 Conduite de couplage des procédés

Une fois le procédé de biopile est mis en marche, le taux d'humidité est suivi chaque semaine et ajusté si nécessaire, les nutriments source d'azote et de phosphore sont dissout dans le volume d'eau à rajoutée à chaque fois que le rapport C/N/P est déséquilibrer de 100/10/1. Le sol est retourné à chaque hydratation permettant ainsi une bonne distribution de la solution nutritionnelle.

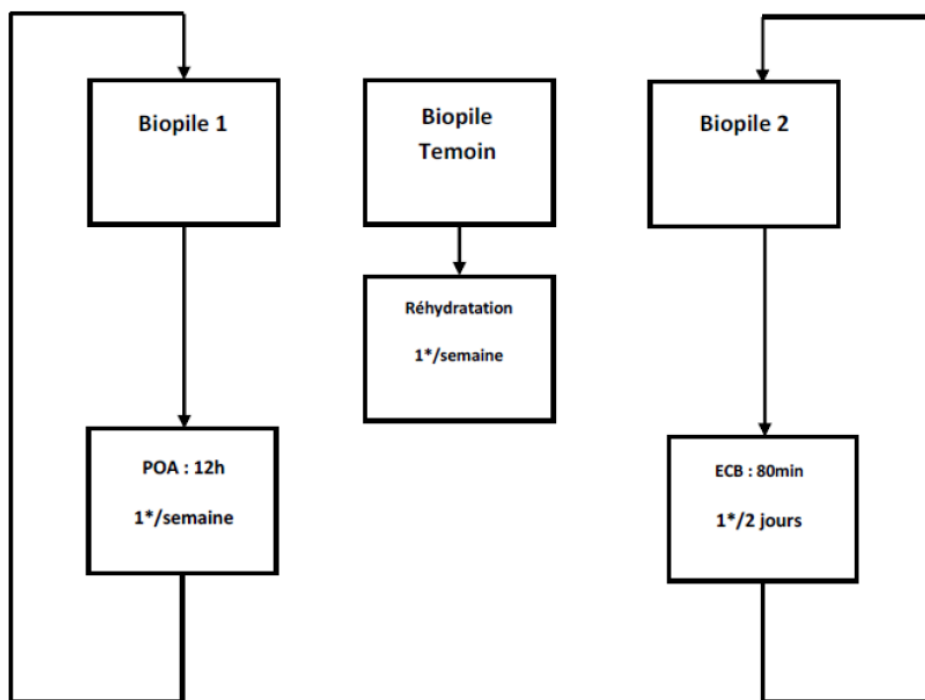


Fig.5.5 : Schéma représentatif du couplage des procédés.

Les lixiviats récoltés des trois lots du sol sont traités différemment :

- Pour la biopile témoin « **B₀** » : le lixiviat ne subit aucun traitement avant d'être recyclé dans la biopile.
- La biopile « **B₁** » : le lixiviat est traité par photocatalyse hétérogène durant 12 heures pour être recycler dans le sol.
- La biopile « **B₂** » : le lixiviat est traité par électrocoagulation bipolaire durant 80 min pour être ensuite recycler dans la biopile.

Le volume du lixiviat récupérer après l'ajustement du taux d'humidité est de 1,7L en moyen pour les deux biopiles. Le traitement du lixiviat s'effectue après une journée de son récupération. Après son traitement, le lixiviat est mis au frais pour être ajouter à la solution de réhydratation suivante.

Donc, au cours du couplage, le lixiviat circule entre la Biopile « Bioréacteur » et le réacteur photocatalytique/réacteur électrochimique, toute en entraînant une portion d'hydrocarbures de la biopile vers les réacteurs photocatalytique et électrochimique où les polluant organiques vont être éliminé d'avantage. Puis le lixiviat retourne vers la biopile, et ainsi de suite.

Chapitre 6

Méthodes d'analyse

6.1 Paramètres liés à la biopile

6.1.1 Analyse microbiologique

Le dénombrement des bactéries présentes dans le sol se fait par la méthode d'ensemencement en masse sur milieu solide, cela après une série de dilution décimale dans de l'eau physiologique. Le milieu utilisé correspond à la Gélose Nutritive permettant le dénombrement de la flore totale. Après l'ensemencement, les Boîtes Pétries sont laissées pour se solidifier, puis renversées, socle en haut et mise à l'étuve à 30°C. Le dénombrement se fait par un marqueur de colonies.

La présence des champignons (Levures et moisissures) est révélée par l'ensemencement en nappe sur Gélose Saboureaud préalablement solidifié, les boîtes Pétries sont incubées à 27°C.

Les géloses utilisées sont fournies par L'Institut Pasteur d'Algérie.

La lecture sur GN se fait après 24h, puis 48h ; Cependant pour les champignons la lecture se fait après 5 jours.

6.1.2 Le taux d'humidité (%H) : normes AFNOR (NF X 31-102)

Le principe de détermination de l'humidité se repose sur le séchage d'une masse donnée de l'échantillon du sol (évaporation) à l'étuve à 105°C. Puis son suivi jusqu'à son stabilisation.

L'humidité exprimée en pourcentage est égale à

$$H\% = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100$$

où :

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

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

H% : taux d'humidité (%) (Kg eau/ Kg de matière humide)

6.1.3 Détermination du pH : norme (NF X 31-103)

On ajoute 50 ml d'eau distillée à un échantillon de 5 g du sol. Après une agitation du mélange pendant une demi-heure, on effectue la lecture à l'aide d'un pH-mètre.

6.1.4 La teneur en HP totaux dans le sol : MA. 400-HGT 1.1 norme canadienne.

a. Extraction :

Après une trituration au sulfate de magnésium anhydre, la masse de l'échantillon du sol subit une extraction à l'hexane en le mettant dans un bain à ultrasons puis brasser à l'aide d'un

agitateur à culbutage. Laisser décanter le sulfate de magnésium et passer à la filtration (filtre Millex 0.8µm).

b. Dosage :

L'extrait est évaporé à sec à 67°C dans des récipients bien propres et préalablement pesé, puis laisser refroidir dans un dessiccateur tout en suivant le poids des récipients jusqu'à la stabilisation afin de déterminer le poids des huiles et graisses totales contenues dans l'échantillon suivant la formule :

$$C = \frac{(A - B)}{P} \times F \times 10^6$$

C : concentration des huiles et des graisses contenues dans l'échantillon (mg/kg) ;

A : poids du récipient avec les huiles et graisses de l'échantillon (g) ;

B : poids initial du récipient (g) ;

P : poids de l'échantillon analysé (g) ;

F : facteur de correction tenant compte du volume final d'extrait (ml) sur la portion utilisée pour le dosage (ml) ;

10⁶ : facteur de conversion de g/g en mg/kg.

Noter Bien : La pesé doit être effectuée par une balance analytique dont la sensibilité est de 0.0001g.

6.1. 5 La matière organique : norme (NF X 3- 071).

L'échantillon du sol sec (après passage à l'étuve 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 :

$$MO(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_0} \times 100$$

où :

m₀ : masse de la prise d'essai avant séchage (g) ;

m₁ : masse de la prise d'essai après séchage (étuvation) (g) ;

m₂ : masse de la prise d'essai après calcination (g) ;

MO : taux de la matière organique (%) (kg de MO/ kg solide).

6.1.6 L'azote total : norme (NF X 31-111) juillet 1983. Méthode par distillation après minéralisation (Kjeldahl).

Le dosage de l'azote total est basé sur la minéralisation de type Kjeldahl utilisant un catalyseur au Sélénium. La prise d'essai de l'échantillon du sol est en premier soumise à une digestion dans 10mL d'acide sulfurique H₂SO₄ pur. Cette étape est suivie d'une minéralisation à 370°C pendant 2h (en présence de Na₂SO₄) et d'une distillation au cours de laquelle l'ammoniac NH₃ libéré est titré par une solution d'acide sulfurique H₂SO₄ à 0.1N.

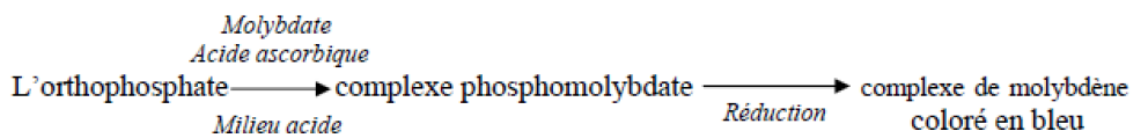
6.1.7 Le phosphore assimilable : norme (NF X 31-116)

a. Extraction du phosphore soluble par le bicarbonate de sodium (Méthode d'Olsen) :

Extraction des formes de phosphore solubles par une solution de bicarbonate de sodium (0.5N) à pH 8.5 et rapport prise d'essai/solution : 1/20 (masse/volume).

Ajouter à la prise d'essai 1g de charbon actif et 100ml de la solution d'extraction, agiter pendant 30 min, puis passer à travers un papier filtre.

b. Dosage des orthophosphates : en milieu acide, les ions orthophosphoriques forment avec les ions molybdiques un complexe dont la réduction par l'acide ascorbique conduit à la formation d'une couleur bleue. La concentration en ions orthophosphoriques est estimée par spectrophotométrie visible à une longueur d'onde de 825nm, cela après avoir tracer une courbe d'étalonnage.



6.2 Paramètres liés à la photocatalyse hétérogène et à l'électrocoagulation

6.2.1 Ajustement du pH : pour la photocatalyse le pH du lixiviat est contrôlé toutes les 30 min, si nécessaire le pH est ajusté à 5.

Cependant pour le traitement par électrocoagulation le pH n'est ajusté qu'au début du traitement.

6.2.2 Extraction Liquide/liquide et dosage des HP dans le lixiviat subit au traitement par photocatalyse et par électrocoagulation : MA. 400-HGT 1.1 norme canadienne pour les milieux liquides :

Le volume de l'échantillon du lixiviat est d'abord acidifié à un pH ≤ 2 puis subit une extraction dans des ampoules à décantation à l'aide de l'hexane comme solvant.

La portion hydrophobe récupérée dans le solvant est ensuite filtrée et subit une évaporation à 67°C. La teneur en HP totaux est estimée par la méthode gravimétrique suivant le paragraphe 6.1. 4. b ; Dans ce cas selon la norme on prend F= 1.

Troisième partie :
Résultats et discussion

Chapitre 7

Traitement du sol par Biopile

7.1 Caractéristiques physicochimiques

Tab.7.1 : Paramètres physicochimiques du sol à traiter.

Paramètre	Valeur
pH	7,6
Taux d'Humidité %	0,92
HP totaux	25 g/Kg du sol
Azote Total	0,178 g/Kg
Phosphore Assimilable	0,32 g/Kg
Matière Organique	17,8%
Argile	5%

D'après le tableau 7.1, on peut dire que notre sol présente une teneur élevée en HP. Pour une bioremediation par biopile, il nécessite un ajustement du taux d'humidité ainsi que le rapport C/N/P.

7.2 Biodégradation des HP dans le sol

7.2.1 Charge microbienne du sol

L'analyse microbiologique du sol contaminé révèle une charge bactérienne de $2,7 \cdot 10^9$ UFC/g de sol ainsi que la présence de champignons. Donc, le sol est apte à être décontaminé par voie biologique.

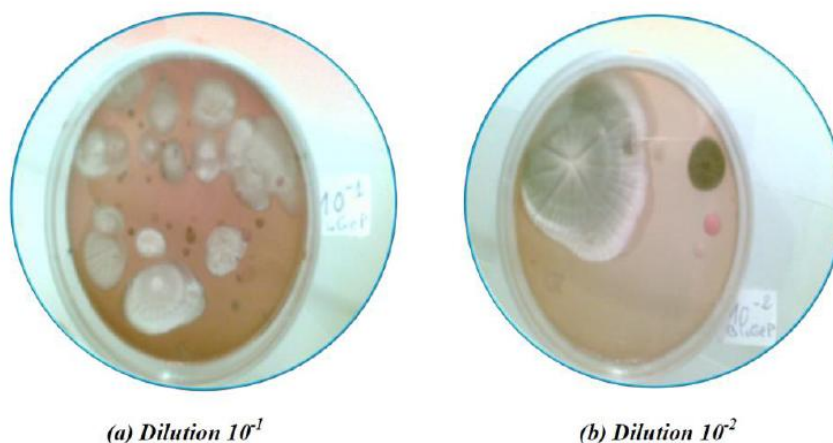


Fig.7.1 : Photographie montrant la présence des champignons dans le sol à décontaminer.

7.2.2 Diversité microbienne du sol

Au bout de la sixième semaine, l'analyse microbiologique de sol de la biopile témoin montre une diversité microbienne apparente, avec des colonies bactériennes différentes.

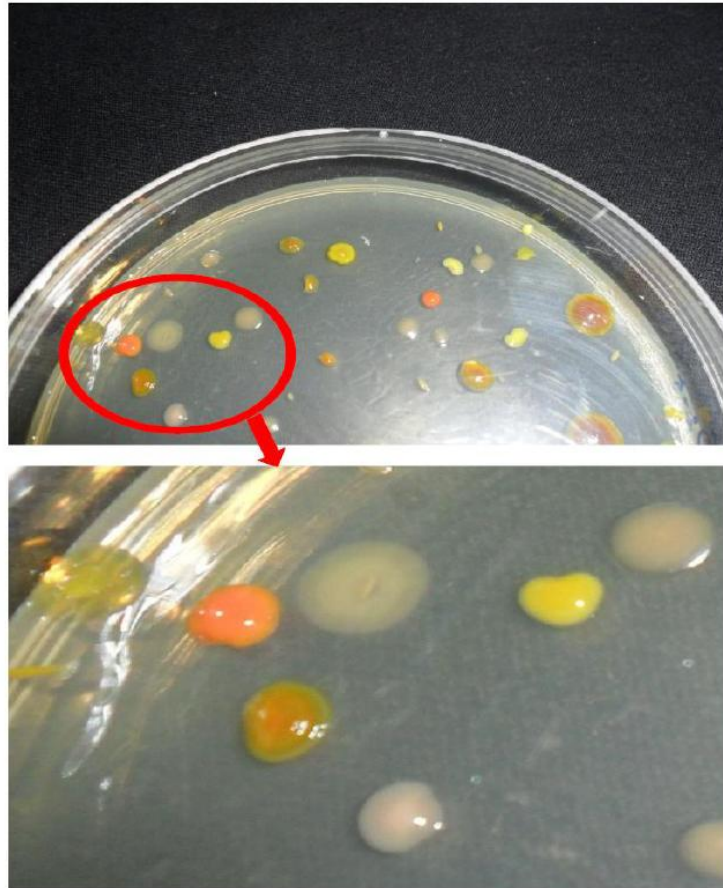


Fig.7.2 : Diversité microbienne au sein du sol de la biopile témoin (*Dilution* 10^{-5}).

7.3 Evolution de la teneur des HP dans la Biopile témoin

La figure 7.3 représente l'évolution de la teneur en HP dans la biopile témoin.

La concentration des HP est de 25 g/Kg de sol au début du traitement. Il est réduit à 15.43g/Kg après 10 semaines, soit une élimination de 38%. Ce qui signifie qu'effectivement la biomasse microbienne a biodégradé une fraction d'hydrocarbures pétroliers présente dans le sol, résultat des conditions physicochimiques assurées : pH, Température, taux d'humidité, rapport C/N/P et une oxygénation suffisante.

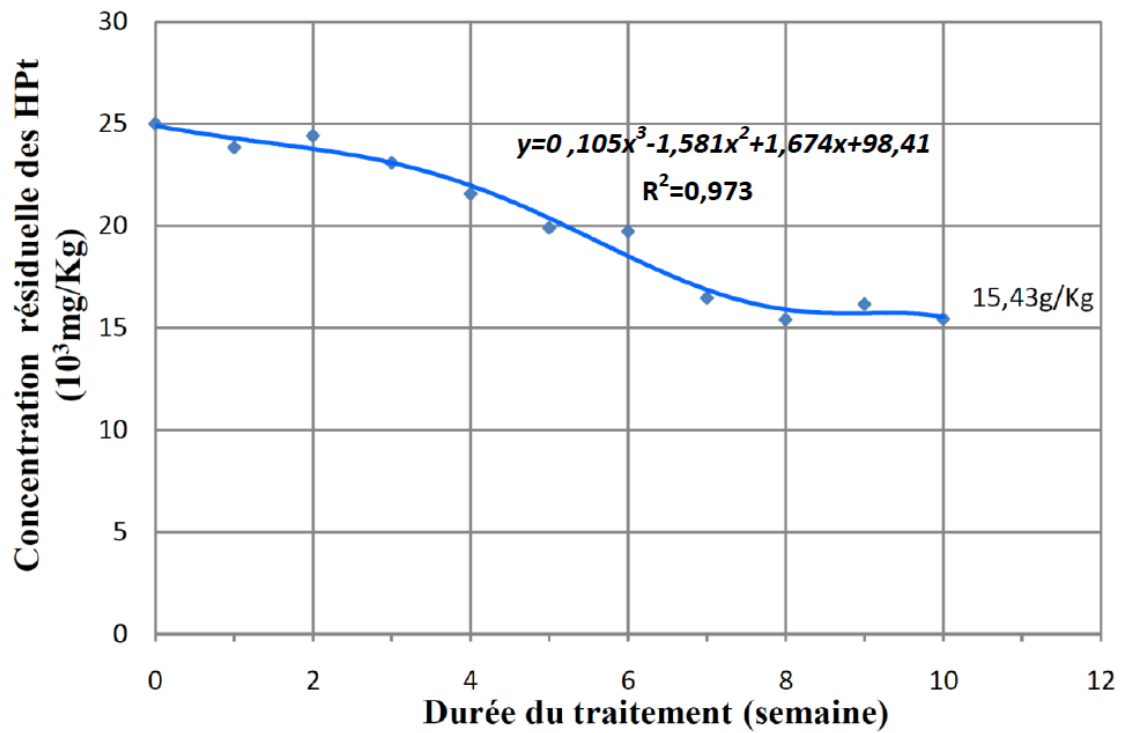


Fig.7.3 : Evolution de la teneur des HP dans la Biopile témoin.

La biodégradation commence lentement au cours des deux premières semaines,

Entre la deuxième et la quatrième semaine, la biodégradation présente une petite accélération. Ensuite prend une allure exponentielle après la quatrième semaine jusqu'à la septième semaine.

Après la septième semaine, on assiste à un ralentissement considérable de la biodégradation.

Après 13 semaines de traitement, la concentration en HP dans la masse totale du sol de la bioplie témoin (6Kg) passe de 150g au temps initial à 78g, soit une élimination de 48%. (Fig. 7.4)

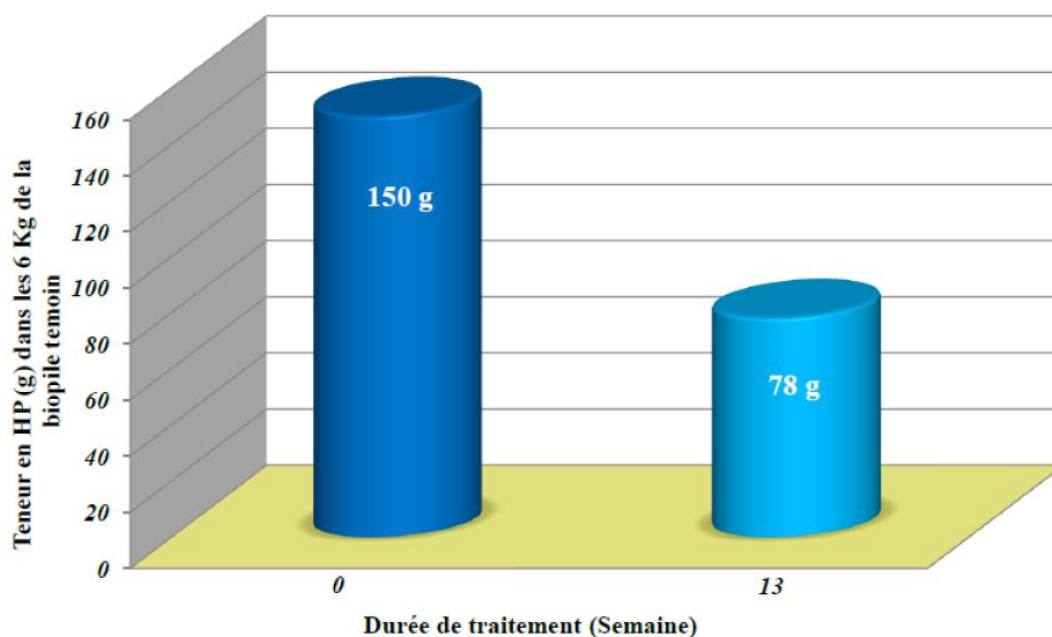


Fig.7.4 : Teneur en HP dans la masse totale du sol de la biopile témoin (6Kg) au début et après 13 semaines de traitement.

Le rendement d'élimination des HP atteint après 13 semaines (48%) peut être considéré comme satisfaisant cela vue que la pollution n'est pas artificielle elle est âgée de plus de deux années, ce qui signifie que les HP sont très liés aux composés organiques du sol et sont moins accessibles à l'action microbienne. Les travaux de Xiaojun Li et al (2009) ; montrent un taux d'élimination de 40% pendant 70 jours, pour un sol faiblement polluée par les HP.

7.4. Evolution du rapport C/N/P au cours du traitement

L'approche consiste à considérer la teneur en carbone (C) comme référence (attribuer à 100%), puis évaluer les fractions C/N/P on rapportant les teneurs relatives en azote (N) et en phosphore (P) par rapport au carbone.

Tab.7.2 : Rapport C/N/P pour les huit premières semaines.

semaine	B0	B1	B2
0	100/0,72/1,28	100/0,72/1,28	100/0,72/1,28
1	100/1,11/1,61	100/1,32/1,16	100/1,65/1,28
2	100/1,44/0,79	100/1,95/0,82	100/2,15/0,78
3	100/1,34/1,03	100/1,82/0,88	100/2,11/0,98
4	100/1,05/1,29	100/1,21/0,90	100/1,20/0,83
6	100/1,13/1,15	100/1,35/0,95	100/1,57/1,52
8	100/2,29/2,11	100/1,95/1,90	100/1,91/2,77

L'analyse de l'évolution du rapport C/N/P pour les trois biopiles montre que l'élément le plus consommé est bien l'azote, rappelons qu'à chaque fois le rapport C/N/P est ajusté à 100/10/1.

Chapitre 8

Dégradation Photocatalytique des HP dans le lixiviat de la biopile B₁

8.1 Taux de photodégradation

Les résultats montrent que l'allure des courbes de photodégradation n'est pas la même pour tous les lixiviats.

Ainsi, trois types de courbes peuvent être différenciés :

1^{ère} allure : Pour le lixiviat de la première semaine de la biopile 1 ($C_0=2\text{g/l}$). Les figures 8 et 9 montrent que la photodégradation commence par une phase de latence qui dure jusqu'à 2h, après laquelle l'élimination proprement dite démarre pour prendre une accélération considérable (de 2h à 6h) ; après 6h on observe une phase de ralentissement qui se prolonge pendant 2h pour atteindre un palier au-delà de 8h correspondant à une élimination de l'ordre de 100%.

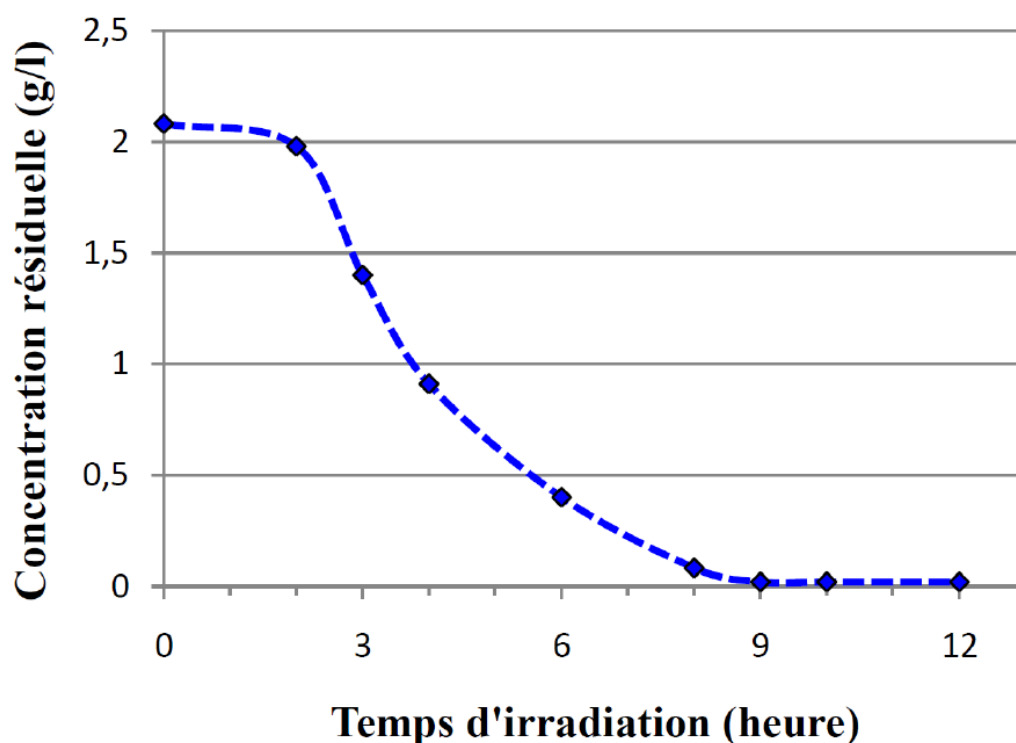


Fig.8.1 : Evolution de la teneur en HP dans le lixiviat de la première semaine au cours de la photodégradation. $C_0=2,08\text{g/l}$.

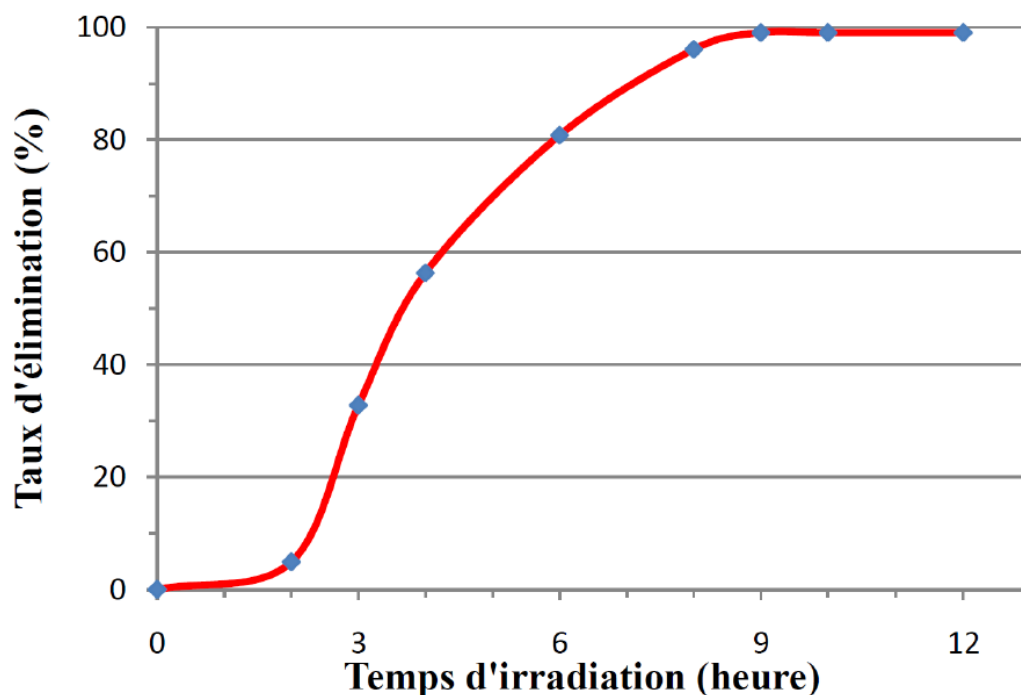


Fig.8.2 : Taux d'élimination des HP dans le lixiviat de la première semaine. $C_0=2,08\text{g/l}$.

2^{ème} allure : Pour les lixiviat de la (2,4 et 6)^{ème} de la biopile 1 (C_0 de l'ordre de $0,7\text{g/l}$)

L'élimination photocatalytique commence directement sans phase de latence, et prend une allure linéaire jusqu'à 2h où plus de 50% des HP ont été éliminé. De 2h à 5h ; on assiste à une phase de ralentissement pendant laquelle le taux d'abattement est faible ; après 5h un palier d'abattement s'établit à un taux d'élimination qui s'étale de l'ordre de 89% (LB1-6) à 94.8% (LB1.2/4). Cette allure est présentée sur la figure 8.3 et 8.4.

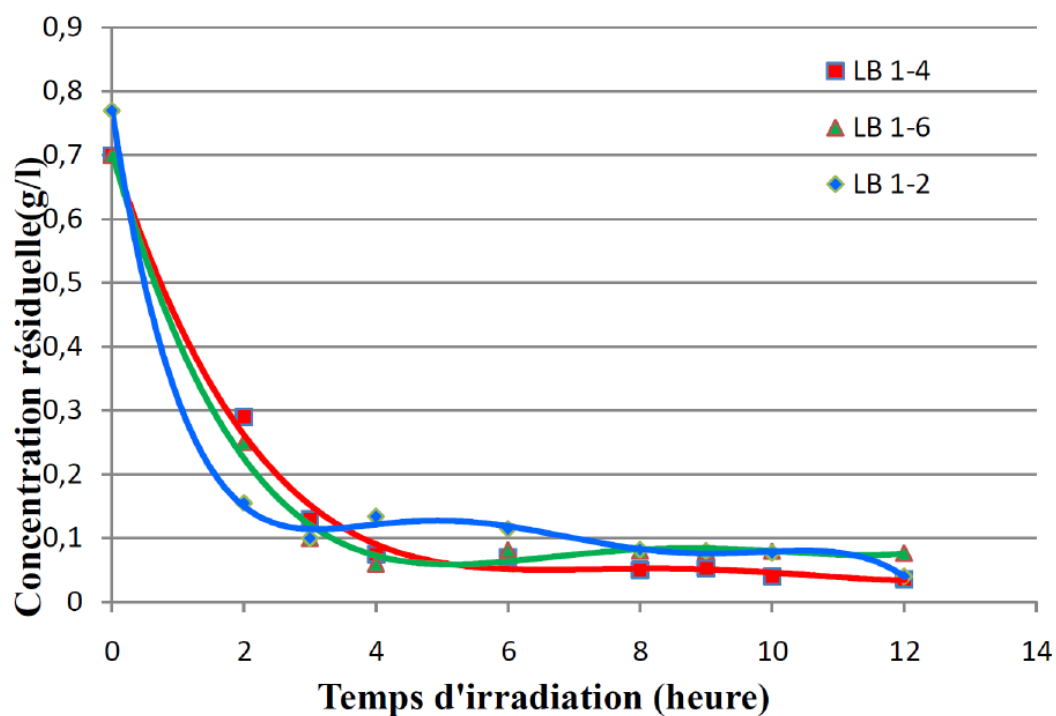


Fig. 8.3 : Evolution de la teneur des HP dans le lixiviat de la 2^{ème}, 4^{ème} et 6^{ème} semaine. $C_0=0,7g/l$.

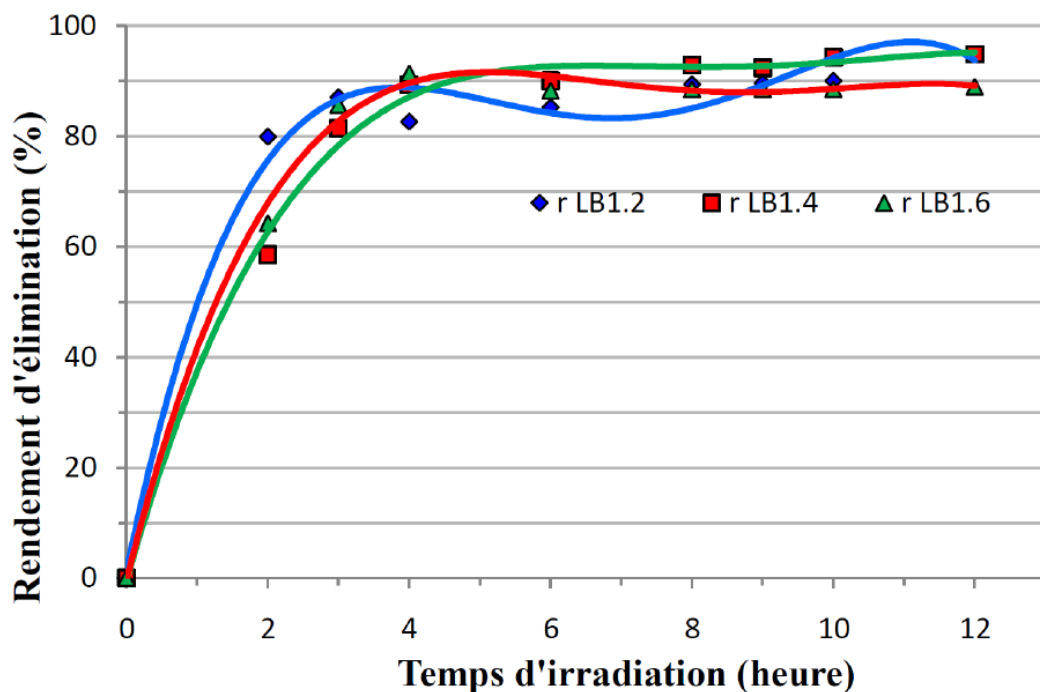


Fig.8.4 : Rendement de photodégradation des HP dans le lixiviat de la 2^{ème}, 4^{ème} et 6^{ème} semaine. $C_0=0,7g/l$.

3^{ième} allure : Pour le lixiviat de la 3^{ième} et 5^{ième} semaine ($C_0=0,3$ et $0,2$ respectivement), l'élimination des HP reste faible au cours du temps et prend l'allure d'une droite avec une pente négative très faible (de l'ordre de $0,01$ pour LB1-3 et $0,009$ pour LB1.5), cependant pour atteindre 50% d'abattement des HP un temps de 9h est nécessaire pour le LB1.5 et plus de 12h pour le deuxième lixiviat LB1.3. après 12h de traitement sous UV les concentrations obtenues sont de $0,17 \cdot 10^3 \text{ mg/l}$ pour LB1.3 et de $0,06 \cdot 10^3 \text{ mg/l}$ pour LB1.5. (Fig.8.5 et Fig.8.6)

Les cinétiques de la photodégradation sont en fonction des concentrations initiales en polluant, ce qui est en accord avec plusieurs recherches utilisant le dioxyde de titane comme catalyseur pour l'élimination de plusieurs composés organiques tels que l'alcool. (Jian chen et al, 1999 ; Paris Honglay Chen and Christina H. Jenq, 1998).

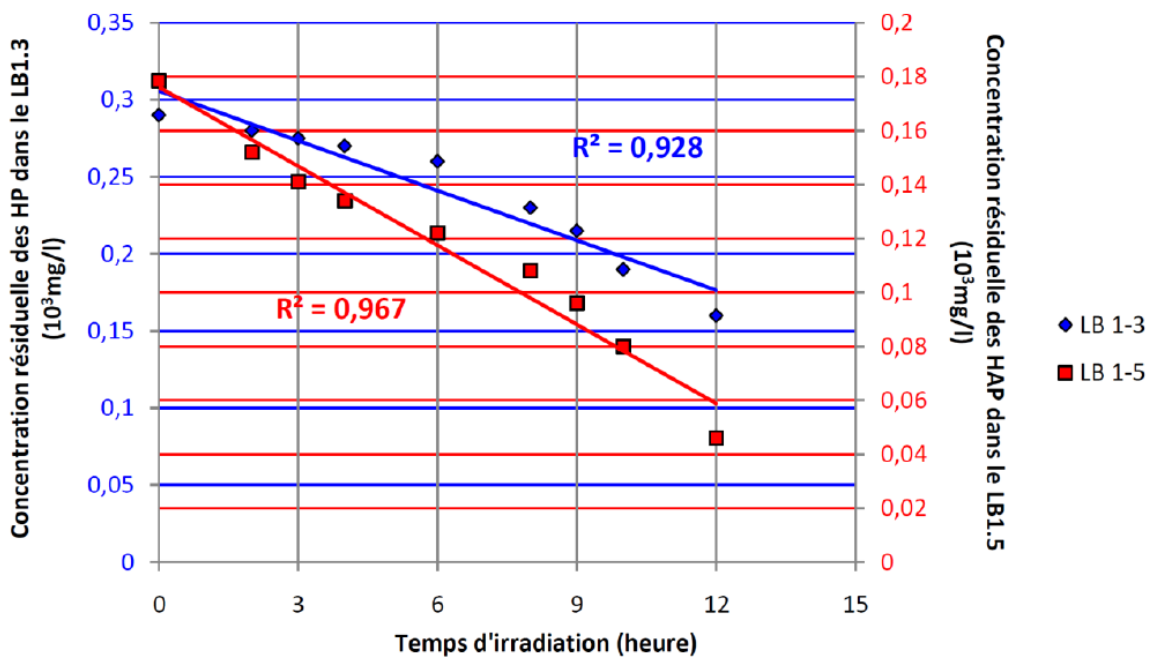


Fig.8.5 : Evolution de la teneur des HP dans le lixiviat de la 3^{ième} et 5^{ième} semaine.

$C_0=0,3$ et $0,2$ respectivement.

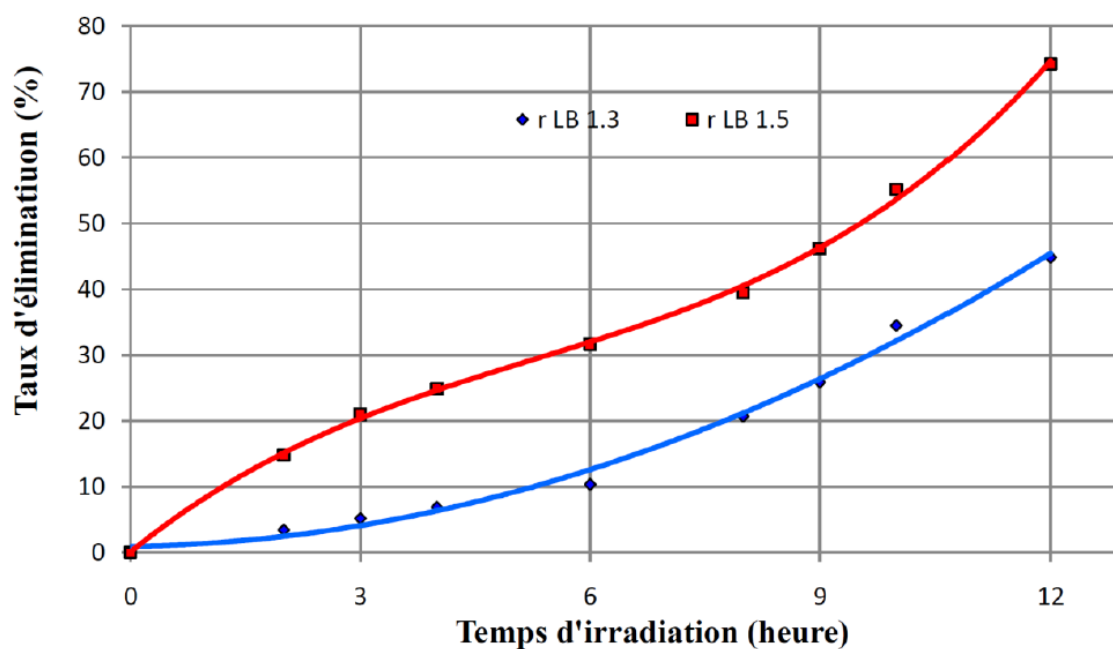


Fig.8.6 : Taux d'élimination des HP dans le lixiviat de la 3^{ème} et 5^{ème} semaine. $C_0=0,3$ et $0,2$ g/l respectivement.

8.2 Estimation des temps fractionnaire du taux de photodégradation des HP des divers lixiviats

Tab.8 : Résultats récapitulatifs des T25, T50, T75, T90 et T100.

Concentration des HP dans le lixiviat (g/l)	T25	T50	T75	T90	T100
0.2	4h	9h30	12h	>12h	>>12h
0.3	8h	>12h	>12h	>12h	>>12h
0.7	<1h	≈1h30	<3h	4h	>12h
0.7	<1h	≈1h30	<3h	4h	>12h
0.77	<1h	≈1h30	<3h	4h	>12h
2	<3h	≈4h	<6h (5h20)	7h	8h

Les résultats portés dans le tableau représentent le temps requis pour l'élimination de 25%, 50%, 75%, 90% et 100% de la teneur initiale en HP.

Le tableau 8 nous permet de bien distinguer les trois catégories de l'évolution du taux d'élimination des HP, cela en fonction de C_0 .

A partir de la sixième semaine, on doit signaler que la teneur moyenne en HP dans le lixiviat récupéré varie entre 0,2 et 0,7 g/l.

8.3 Estimation du couplage Biopile-Photocatalyse dans le sol de B₁

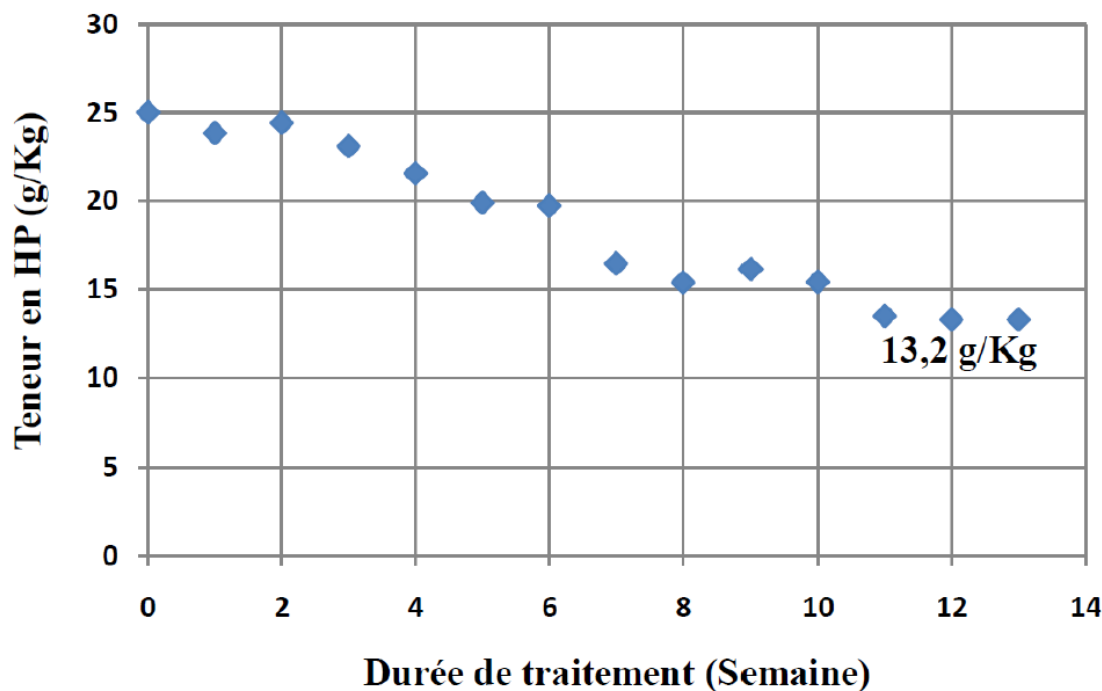


Fig.8.7 : Evolution de la fraction résiduelle des HP dans le sol de la biopile (B1) couplée à la Photocatalyse.

La concentration en HP dans le sol de la biopile B1 passe de 25g/Kg à 13,57g/Kg, soit une élimination de 46% ; cela pour une durée de traitement de 10 semaines pendant laquelle l'abattement dans la biopile témoin B0 est de 38%. Ces résultats sont aussi valables pour la biopile B2, pour laquelle le traitement par EC a été appliqué de la 8^{ème} à la 10^{ème} semaine avec une fréquence d'un traitement par semaine. Cependant après la 11^{ème} semaine un palier s'établit à 13g/kg, soit 48% d'élimination après 13 semaine.

Le photocatalyse hétérogène sur TiO₂, permet une élimination plus ou moins poussée des HP, cela en fonction de la concentration initiale dans le lixiviat récupéré. Cependant, le couplage du traitement biologique du sol au traitement photocatalytique de lixiviat généré, ne permet pas l'abattement significatif des HP dans le sol ; cela peut être dû au faible entraînement de la fraction du polluant dans le lixiviat.

Chapitre 9

Traitement par Electrocoagulation Bipolaire Pulsé du Lixiviat issu de la biopile B₂

9.1 Intensité du courant optimale

La présentation de l'intensité du courant en fonction du potentiel appliqué entre les électrodes nous permet d'obtenir une courbe de polarisation caractéristique. (Fig. 9.1)

Le courant limite est de 1,8 Ampère.

Durant le traitement la densité du courant appliqué est de : $0,95 I_{lim} * S = 0,95 * 1.8 / 45,5$.

Soit $375,82A/m^2$.

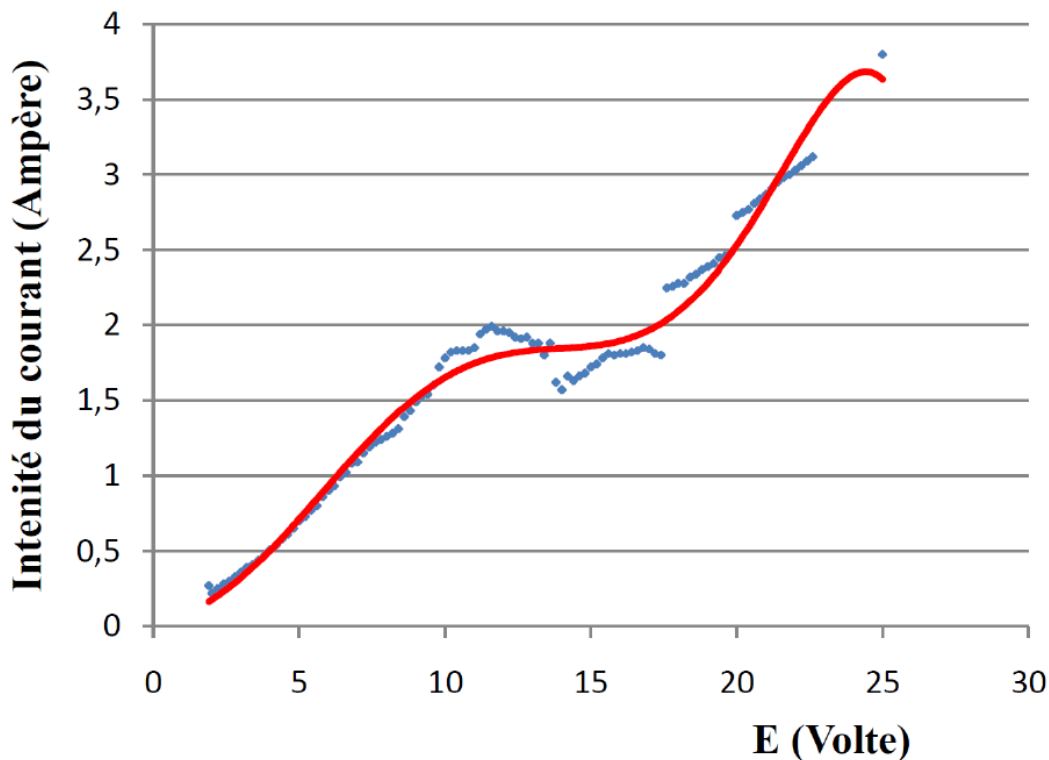


Fig. 9.1 : Courbe de polarisation du lixiviat issu de la biopile B2.

9.2 Efficacité d'élimination des HP par ECBP

Après traitement par électrocoagulation à un pH=5 et une densité de courant de $375,82A/m^2$, le dosage des HP dans le lixiviat montre que l'abattement est de 100% pour des durées de

traitement allant de 70 à 90 min. Cela pour diverses concentrations initiales en HP (0.042 ; 0.026 ; 0.019 g/l).

9.3 Evolution de la turbidité et de la conductivité du lixiviat au cours du traitement

Les travaux de M.Mickkley, (2004), montrent que l'estimation de la turbidité des effluents liquides traités par électrocoagulation, est un indicateur de l'élimination de certains contaminants organiques tels que les graisses et les HP.

Les essais révèlent que l'élimination des HP présent dans le lixiviat est liée à l'abattement de la turbidité de l'eau traitée, ainsi la réduction de la Turbidité Normalisée (NTU) est de 92.5% pour un temps de 80 min.

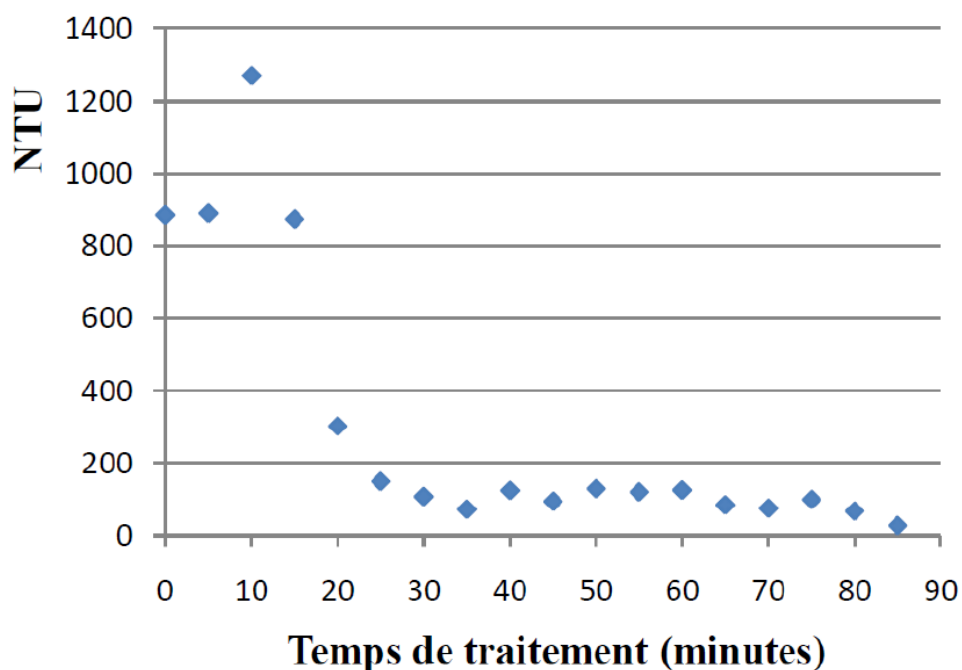


Fig.9.2 : Abattement de la turbidité normalisée du lixiviat de B₂ durant L'électrocoagulation.

L'évolution de la conductivité du lixiviat varie en fonction du temps en allant de 5.3mS/cm à 6.7mS /cm après 80 minutes de traitement.

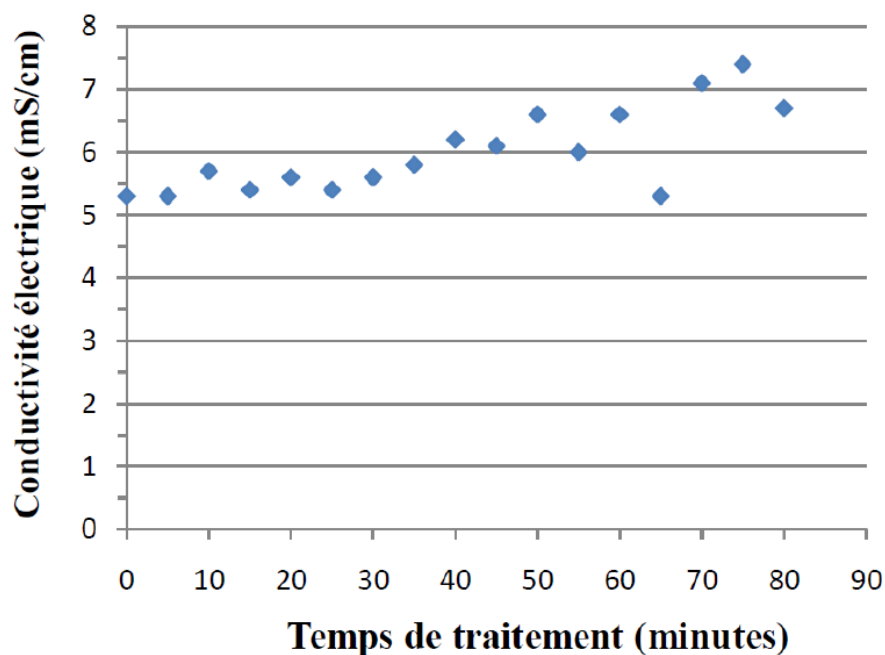


Fig.9.3 : Evolution de la conductivité électrique du lixiviat durant le traitement.

Dans le but d'apprécier l'effet de la variation du pH initial du lixiviat et de la durée d'inversion de polarité, on procède à estimer le temps nécessaire pour un abattement de 100% du polluant. Les résultats sont représentés dans les figures suivantes.

9.4 Effet du pH initial du lixiviat et de l'inversion de polarité

9.4.1 pH initial du lixiviat

Le pH du lixiviat issu du traitement biologique est légèrement basique : de 7,8 à 8,2 (▲). Lorsque le pH initial est ajusté à 5, le temps requis pour 100% d'abattement est de 75 min, pour le lixiviat dont le pH initial n'est pas ajusté (▲ : de 7,5 à 8,5) le temps nécessaire est de 85 min.

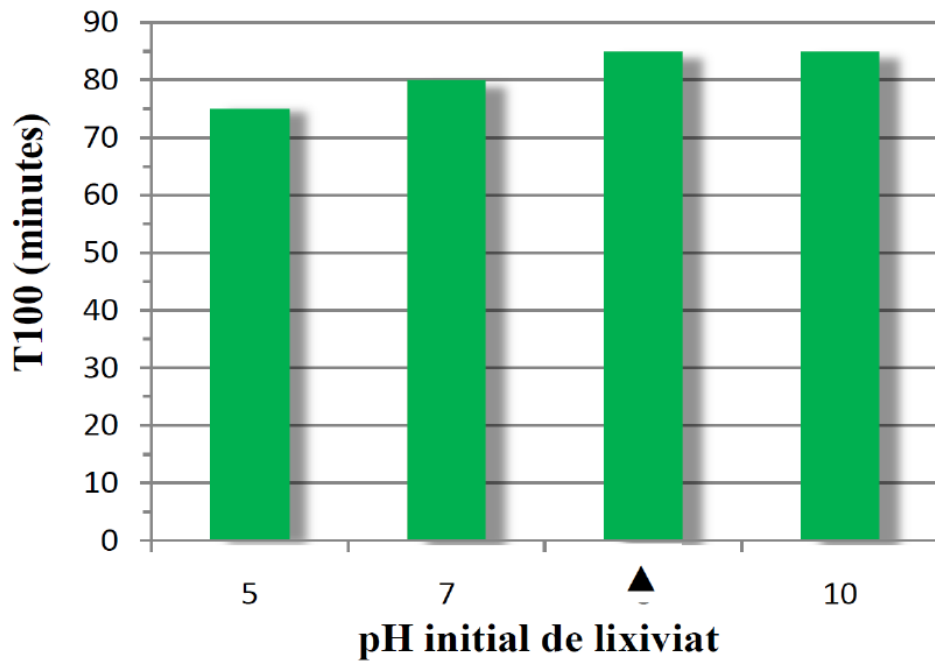


Fig.9.4 : Effet du pH initial sur Le temps d'abattement total des HP du lixiviat.

▲ : pH de 7,5 à 8,5

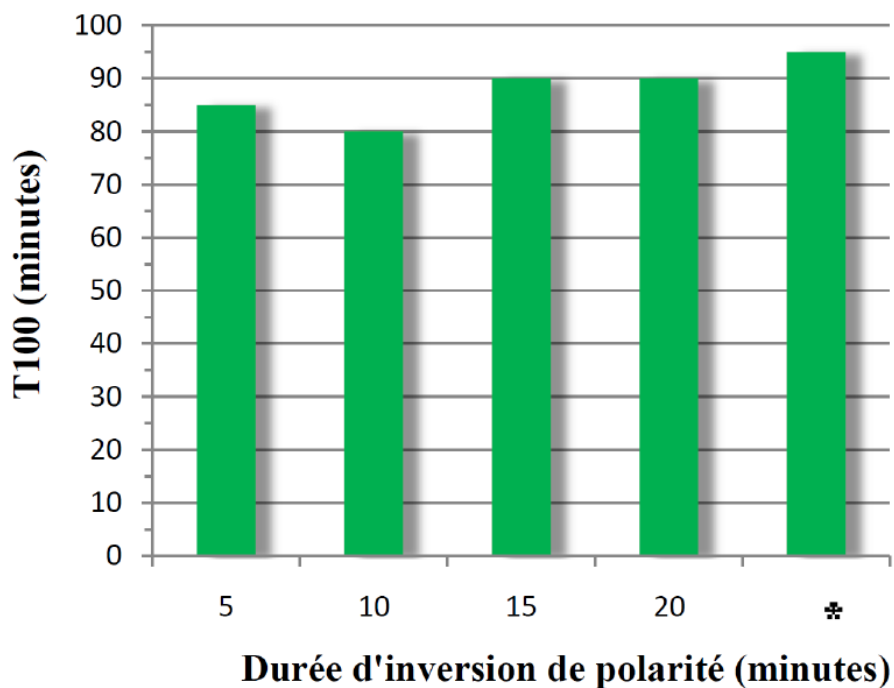


Fig.9.5 : Effet de L'inversion de polarité et de sa fréquence sur le temps d'abattement total des HP du lixiviat. (* : Electrocoagulation non pulsée).

9.4.2 Inversion de la polarité et sa fréquence : durée de pulsation

Pour apprécier l'effet de l'inversion de polarité des électrodes sur l'efficacité du traitement, divers intervalles de pulsation ont été appliqués (5, 10, 15, 20 min) cela en comparaison avec une électrocoagulation non pulsée (*). On travaille à pH naturelle du lixiviat, sans addition de réactifs chimiques.

Une électrocoagulation non pulsée nécessite plus de 90 min pour atteindre un abattement total des HP. Par contre, une fréquence d'inversion de polarité de 10 min permet d'atteindre 100% d'abattement pour un temps de 80 minutes. Soit un gain de 15 minutes par un choix judicieux de la fréquence d'inversion de polarité.

9.5 Estimation du couplage à l'ECBP dans le sol

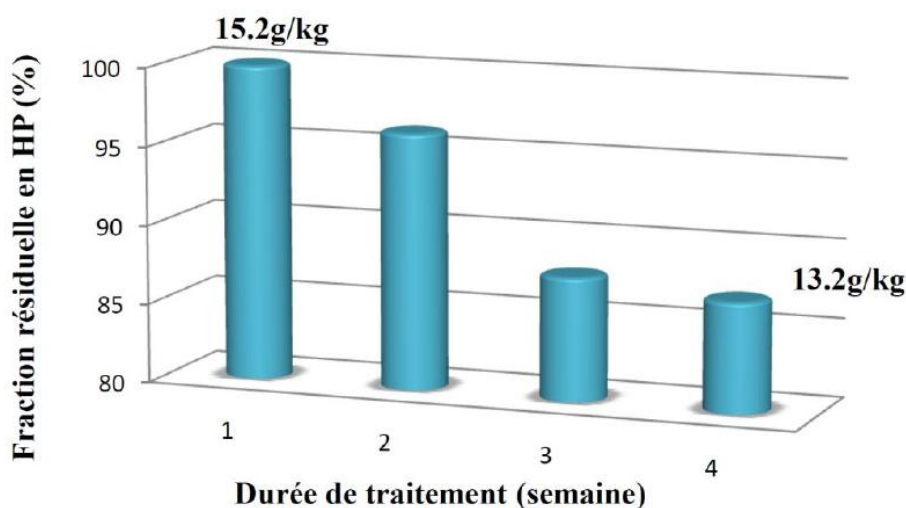


Fig.9.6 : Fraction résiduelle des HP dans le sol de la biopile B₂ de la 11^{ème} à la 14^{ème} semaine.

D'autre part le dosage des HP pour le sol dont le lixiviat est traité par électrocoagulation montre que pour une période de 4 semaines le rendement d'abattement est de 13%, allant d'une concentration de 15.198 à 13.218 g/Kg du sol. On doit signaler que la fréquence du traitement par électrocoagulation est de 3 fois par semaine. Par comparaison à la biopile témoin B₀ le taux d'abattement pour la même période est de 2% (de 15.43 à 15.12g /Kg).

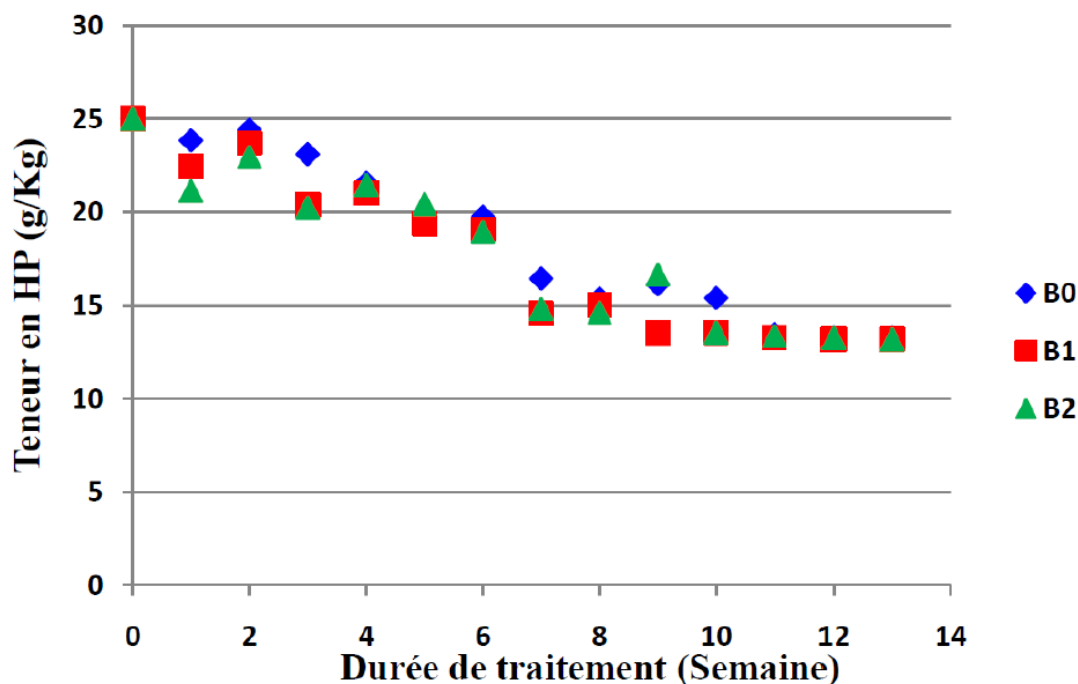


Fig.9.7 : Concentrations résiduelles des HP dans le sol des trois biopiles.

La figure 9.7, nous montre qu'après 13 semaines de traitement, le couplage pour les deux procédés n'améliore pas d'une manière remarquable l'élimination des hydrocarbures dans le sol. Un palier de 13g/Kg est atteint pour les trois biopiles.

Cela peut être expliqué par deux hypothèses :

Soit la fraction des HP restante dans le sol est difficilement biodégradable, ou bien, la fraction du polluant entraînée par le lixiviat est très faible, d'où le traitement par couplage n'est pas bien apprécié.

L'électrocoagulation appliquée au lixiviat récupéré, permet l'élimination totale des HP indépendamment de leur concentration initiale ; Cependant le couplage au traitement biologique du sol ne donne pas de différence significative en comparaison au procédé biologique seul. La faible fraction des HP dans le lixiviat est à l'origine de cette constatation.

Malgré les améliorations du taux d'abattement des HP du sol, on doit signaler que la limite rencontrée au cours du couplage est un problème de transfert de matière et plus précisément la cinétique et la vitesse de désorption des HP à partir des particules du sol vers le lixiviat (eau interparticulaire). Cette constatation est en accord avec les travaux de F.Reichenberg et al, (2010) ; C.Plaza et al, (2009).

Conclusion et perspectives

Conclusions et perspectives

D'après l'analyse des résultats obtenus au cours de cette étude dont l'objectif est d'étudier la faisabilité de la mise en œuvre d'un procédé hybride pour le traitement d'un sol pollué par des HP, divers points peuvent être mis en lumière :

- Concernant le traitement biologique du sol contaminé, le procédé Biopile a permis d'éliminer 48% des HP pendant 13 semaines, cela est d'une part le résultat des caractéristiques du sol : le consortium microbien autochtone est apte à biodégrader le polluant considéré, d'autre part c'est le fruit de la démarche suivie au cours du traitement par enrichissement préalable de la biomasse dans un bioréacteur, puis son ensemencement dans le sol pollué et la fourniture des conditions favorables à l'action de la biomasse au cours de la bioremediation : aération et ajustement du taux d'humidité et du rapport C/N/P.

Le traitement du lixiviat issu de la biopile a été effectué par deux procédés :

- En premier lieu, la photocatalyse hétérogène appliquée une fois par semaine sur le lixiviat permet une élimination assez importante des HP qui y sont présents (des rendements d'élimination de l'ordre de 99% en moins de 12 heures), cependant les cinétiques de la photodégradation sont en fonction des concentrations initiales en polluant.

- En second lieu, l'électrocoagulation bipolaire permet d'atteindre un abattement de 100% des HP du lixiviat pour des temps de traitement avoisinant les 80 minutes seulement, cela vu la démarche suivie concernant l'inversion de polarité à une fréquence précise, tout en rappelant que ce procédé électrochimique peut être appliqué sans rajout de réactifs chimiques pour l'ajustement de pH.

Procédant au couplage du traitement du sol en biopile avec le traitement du lixiviat qui y en résulte, de légères améliorations des taux d'abattement sont constatées.

- Le couplage Biopile-POA avec une fréquence d'une photocatalyse par semaine a permis de pousser légèrement le taux d'élimination des HP du sol jusqu'à 45% pour un traitement de 10 semaines, soit 7% de plus par rapport à la biopile témoin (sans couplage).

- Le traitement du lixiviat par ECBP avec une fréquence d'un traitement par 48 heures, soit trois fois par semaine, permet d'atteindre un taux d'abattement de 13% pendant quatre semaines de couplage, permettant ainsi d'accroître le rendement d'élimination de plus de 10% par rapport à la biopile témoin (2% d'abattement pour la même période).

- Après 13 semaines de traitement, la cinétique d'élimination des HP dans le sol des trois biopiles (couplées et non couplées) atteint le même rendement (48%), le dosage des HP montre l'apparition d'un palier d'abattement à partir de la 11^{ème} semaine.

Malgré les améliorations du taux d'abattement des HP du sol, on doit signaler que la limite rencontrée au cours du couplage est un problème de transfert de matière et plus précisément la cinétique et la vitesse de désorption des HP à partir des particules du sol vers le

lixiviat (eau interparticulaire). Cette constatation est en accord avec les travaux de F.Reichenberg et al, (2010) ;C.Plaza et al, (2009).

Ainsi, la biodégradation microbienne permet de remédier les sols pollués par les HP, cependant la photocatalyse hétérogène et l'électrocoagulation assurent le traitement des effluents qui y en résultent toute en améliorant légèrement le taux de bioremediation.

En perspectives :

Il est intéressant d'étudier la possibilité d'augmenter la disponibilité (désorption) des molécules organiques : HP dans la phase aqueuse et cela par divers stratégies parmi lesquels l'utilisation des tensioactifs (surfactants).

Sur le plan de gestion des risques, il est intéressant d'étudier la toxicité et l'écotoxicité des intermédiaires réactionnels libérés au cours des trois procédés.

La transplantation de tels procédés hybrides à l'échelle industrielle nécessitera des études pilotes pour bien planifier la stratégie du couplage qui différera sans doute d'un site à un autre et en fonction des caractéristiques des polluants qui y sont présents.

Références bibliographiques

A

ACGIH. 2005. TLVsR and BEIsR based on the documentation of the threshold limit values for chemical substances and physical agents and biological exposure indices. Cincinnati, OH : American Conference of Governmental Industrial Hygienists.

ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie). 2004. Ecotoxicité des sols et des déchets. Résultats des tests biologiques. Données et références. 96p. ADEME éditions.

ADEME, F. Cadieere, 2006. Traitement biologique des sols pollués : recherche et innovation. Département Sites et Sols Pollués ; Direction Déchets et Sols ; Angers ; L'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie.

AFNOR norme, X31-412, NF ISO 11464 "Qualité du sol : prétraitement des échantillons pour analyses physicochimiques", (2000)

AFNOR norme X 31-103 "Qualité du sol : mesure du pH (H₂O) - mesure électromécanique", (1981)

AFNOR norme X 31- 102 "Qualité du sol : détermination de l'humidité résiduelle d'échantillon de sol préparé pour analyse", (1981)

AFSSET et INSERM 2008. Cancer et environnement ; Expertise collective.

Agarwal T., 2009. Concentration level, pattern and toxic potential of PAHs in traffic soil of Delhi, India: Journal of Hazardous Materials 171: 894–900.

Albert R.M., 2006. Traitement du lisier de porc par électroépuration. Mémoire de Maîtrise ès sciences appliquées. École Polytechnique de Montréal, Montréal, Canada.

Alcántara M. T., J. Gómez, M. Pazos, M. A. Sanromá, 2009. PAHs soil decontamination in two steps: Desorption and electrochemical treatment. Journal of Hazardous Materials 166: 462–468.

Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R., 1999. Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery. Catal Today, (53), 51-59.

Angenault S., Dufort M., Bry A., Bousquet M., Hairault L., 2007. Extraction et analyse quantitative des composés énergétiques dans les sols. Technique de l'ingénieur. RE 84.

Atlas R. M.; Microbial degradation of petroleum hydrocarbons: An environmental perspective ; Rev. Microbiol. Rev. Vol. 45 (1981) pp180-209.

B

Baan RA. 2007. Carcinogenic hazards from inhaled carbon black, titanium dioxide, and talc not containing asbestos or asbestiform fibers: recent evaluations by an IARC Monographs Working Group. Inhal Toxicol, (19), 213–228.

Baig S., Mouchet P., 2010. Oxydation et réduction appliquées au traitement de l'eau ; Technique de l'ingénieur ; Traité Environnement, W 2 702.

Balba M. T., Al-Awadhi N. et Al-Daher R.; Bioremediation of oil contaminated soil : microbiological methods for feasibility assessment and field evaluation ; Journal of Microbiological Methods, Vol. 32 (1998) pp 154-164.

- Ballerini D.** "Traitements biologiques des sols", Technique de l'Ingénieur, vol G2, (1999)
- Ballerini, D., Gatellier, C., Vogel, T., 1998.** Techniques de traitement par voie biologique. Ademe Editions. Angers. 247p.
- Ballerini D., 1999.** Traitement biologique des sols. Bioprocédés Environnement. G 2 620.
- Barka N. 2008.** Thèse de doctorat. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. Université Ibn Zohr, Faculté des Sciences, agadir, Maroc.
- Barriuso E. R ; Calvet R ; Schiavon M. et Soulas G ; 1996.** Les pesticides et les polluants organiques des sols, transformation et dissipation ; Etude et gestion de sols, Vol. 3, N°4 pp279-295.
- Becquerel A.E., 1839.** Le spectre solaire et la constitution de la lumière électrique, C.R. l'Acad. Sci,
- Bennajah M., 2007.** Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation/électroflotation en réacteur airlift. Thèse de doctorat, INP de Toulouse. France.
- Bensadok K., Benammar S., Lapicque F., Nezzal G., 2008.** Electrocoagulation of cutting oil emulsion using aluminium plate electrodes, Journal of Hazardous Materials. (152), 423-430.
- Bernal-Martinez A. 2005.** Elimination des hydrocarbures aromatiques polycycliques présents dans les boues d'épuration par couplage : ozonation-digestion anaérobie. Thèse de doctorat, Université Montpellier II.
- Bessekhouad Y., Robert D., Weber J.V., 2003.** J. Photochem. Photobiol. A: Chem., (157), 47-53.
- BIOGENIE INC. 1994.** Profil d'entreprise. Ste-Foy, QC, 1
- Boffetta P, Gridley G, Gustavsson P, Brenna P, Blair A, Ekstrom AM, fraumeni JFJR., 2000.** Employment as butcher and cancer risk in a record-linkage study from Sweden. *Cancer Causes Control*, 11 : 627-633
- Boffetta, P; Jourenkova, N. and Gustavsson, P., 1997.** Cancer risk from occupational and environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. *Cancer Cause. Control.* 8(3), 444-472.
- Boffetta P, Saracci R, Andersen A, Bertazzi PA, Chang-Claude J, et coll., 1997.** Cancer mortality among man-made vitreous fiber production workers. *Epidemiology*, 8 : 259-268
- Boffetta ; Soutar ; Cherrie ; Granath ; Andersen ; Anttila ; Blettner ; Gaborieau ; Klug ; Langard ; Luce ; Merletti ; Miller ; Mirabelli ; Pukkala ; Adami ; Weiderpass. 2004.** Mortality among workers employed in the titanium dioxide production industry in Europe, *Cancer Causes Control*, (5), 1128- 31.
- Boivin J.P. et Ricour J., 2005.** Sites et sols pollués. Outils juridiques, techniques et financiers de la remise en état des sites pollués, Editions Le Moniteur, Paris, 315 p.
- Boopathy, R. 2000.** Bioremediation of explosives contaminated soils. *Int Biodeter Biodeg.* 29-36.
- Boopathy R., 2003:** Use of anaerobic soil slurry reactors for the removal of petroleum hydrocarbons in soil; *International Biodeterioration & Biodegradation* ; 52 (3), pp 161-166.

- Bosc F., 2004.** Synthèse et caractérisation de couches minces et de membranes photocatalytiques et mesostructurées à base de TiO₂ anatase. Thèse de doctorat ; Université Montpellier, France.
- Bliefert C., Perraud R., 2004.** Chimie de l'environnement : Air, Eau, Sols, Déchets ", Edition De Boeck Université, Bruxelles.
- Brett C.M.A. & Brett A.M.O., 1993.** Electrochemistry: Principles, Methods and Applications. Oxford Science Publications, New York.
- BRGM (Bureau de Recherches Géologiques et Minières), 2010.** Quelles techniques pour quels traitements – analyse coûts – bénéfices. Rapport provisoire.RP-58609-FR.
- Busby Jr, W.F., Smith, H., Crespi, C.L., Penman, B.W., 1995.** Mutagenicity of benzo[a]pyrene and dibenzopyrenes in the Salmonella typhimurium TM677 and the MCL-5 human cell forward mutation assays. Mutation Research - Genetic Toxicology 342, 9-16.
- Buxton G.V., Grennstock C.L., Helman W.P., Ross A.B., 1988.** Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH[•]/O^{-•}) in aqueous solution, J. Phys. Chem. Ref. Data (17), 513-886.

C

- Cai ; Kubota ; Shuin ; Sakai ; Hashimoto ; Fujishimab. 1992.** Induction of cytotoxicity by Photoexcited TiO₂ particales. Cancer. Res. 52 (8) : 2346- 2348.
- Carey J.H., Lawrence J., Tosine H.M., 1976.** Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous solutions, Bull. Environ. Contam. Toxicol., (16) 697-701.
- Caron S. et S. Carmant., 1997.** Analyse des polluants organiques présents dans des sols d'anciennes usines à gaz : évaluation expérimentale de la chaîne analytique et préconisations. Gaz de France. *Congrès mondial du gaz*. 10-13 juin 1997. Copenhague.
- Cañizares P., Martinez F., Carmona M., Lobato J. & Rodrigo M.A., 2005.** Continuous electrocoagulation of synthetic colloid-polluted wastes. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44, 8171-8177.
- Casillas H.A.M., 2007.** Mechanisms, chemical pathways, and optimization of electrochemical water treatment by electrocoagulation for sustainable water utilization. Thesis of doctorate, The Faculty of the College of Graduate Studies, Lamar University, 281 p.
- Casqueira R G., Torem M L., & Kohler H M. (2006).** The removal of zinc from liquid streams by electroflotation. *Minerals Engineering*. 1388 – 1392.
- Chaplin B. P., Delin G. N., Baker R. J. et Lahvis M. A.;** Long-term evolution of biodegradation and volatilisation rates in crude oil of contaminated aquifer ; *Bioremediation Journal*, Vol. 6 N°3 (2002) pp 237-255
- Chen J., D. F. Ollis, W. H. Rulkensm, H. Bruning, 1999.** Kinetic processes of photocatalytic mineralization of alcohols on metalized titanium dioxide. *Wat. Res.* vol. 33, no. 5, pp. 1173-1180.
- Chen, G. (2004).** Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology* 38. 41-11.

Chen X., Chen G. et Yue P.L., 2000. Electrocoagulation and electroflotation of restaurant wastewater. *Journal of Environmental Engineering*, 126, 858-863.

Chong M. N., B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint, 2010. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research* 44: 2997-3027.

Ciorba, G., Radovan, C., Vlaincu, I., & Pitulice, L. (2000). Correlation between organic component and electrode material: consequences on removal of surfactants from wastewater. *Electrochimical Acta*. 303-297, (3-2) 46.

Clarke J. H., Reible D. D. et Mutch R. D.; Hazardous waste site soil remediation: Theory and application of innovative technologies ; *Journal Contaminant Transport and Behavior in the Subsurface* ; Ed. D. J. Wilson and A. N. Clarke, M. Dekker Inc, (1994).

Colin F. " Pollution localisée des sols et des sous-sols par les hydrocarbures et par les solvants chlorés ", Édition Tec & Doc, Paris, (2000)

Colombo J. C., Cabello M. et Arambarri A. M.; Biodegradation of aliphatic and aromatic hydrocarbons by natural soil microflora and pure cultures of imperfect and lignolytic fungi ; *Environmental Pollution*, 94 (3) (1996) pp 355-362

Comeau Y.; Liquid-phase slurry bioreactors to enhance the degradation, molecular-weight polycyclic aromatic hydrocarbons in soil; *Biotechnol. Prog.* Vol.16 N°6 (2000) pp 966-972.

Costes J.M., Druelle V., 1997. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'environnement : La réhabilitation des anciens sites industriels ; *Revue de l'institut français du pétrole* Vol. 52, N° 4, Juillet-Août1997.

Coulon F., Pelletier E., Gourhant L. et Dellile D.; Effects of nutrient and temperature on degradation of petroleum hydrocarbons in contaminated sub-Antarctic soil ; *Chemosphere*, 58 (2005) pp 1439-1448.

Crittenden J. C., J. Liu, D. W. Hand, D.L. Perram, 1997. Photocatalytic oxidation of chlorinated hydrocarbons in water; *War. Res.* Vol. 31, No. 3, pp. 429-438.

Croze V., M. O. Simonnot, 2000. Procédés de traitements physiques et chimiques des sols pollués , Editions Techniques de l'Ingénieur, *Traité du génie des procédés*, J 3 981.

Cui ; Liu ; Li ; Sun ; Wang ; Liu ; Greer. 2005. Fabrication and biocompatibility of nano TiO₂/titanium alloys biomaterials. *Materials Letters* (59) : 3144- 3148.

D

Dash S., Patel S., Mishra B.K., 2009. Oxidation by permanganate: synthetic and mechanistic aspects. *Tetrahedron*, (65), 707-739.

Debillemont, P. (1996). Eaux résiduaires : Traitements biologiques et physicochimiques. *Récents Progrès en Génie des Procédés* 10. 129-136.

Degrement SUEZ, 2005. Memento technique de l'eau, dixième édition, Tome 1 et 2.

Dobolyi E., 1978. Experiments aimed at the removal of phosphate by electrochemical methods. *Water Research*, 12, 1113-1116.

Doornaert B., A. Pichard, M. Nomine, 2003. Évaluation de la relation dose-réponse pour des effets cancérogènes : Approche substance par substance (facteurs d'équivalence toxique - FET) et approche par mélanges. INERIS.

Dreij, K., Seidel, A., Jernstrom, B., 2005a. Differential removal of DNA adducts derived from anti-diol epoxides of dibenzo[a,l]pyrene and benzo[a]pyrene in human cells. *Chemical Research in Toxicology* 18, 655-664.

Dreij, K., Seidel, A., Jernstrom, B., 2005b. Differential removal of DNA adducts derived from anti-diol epoxides of dibenzo[a,l]pyrene and benzo[a]pyrene in human cells. *Chemical Research in Toxicology* 18, 655-664.

Duan, J., Gregory, J., 2003. Coagulation by hydrolysing metal salts. *Advanced in colloid and interface science* Sci., 100-102, 475- 502.

Durant, J.L., Busby Jr, W.F., Lafleur, A.L., Penman, B.W., Crespi, C.L., 1996. Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols. *Mutation Research - Genetic Toxicology* 371, 123-157.

E

Edelahi M., 2004. Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées. Thèse de Doctorat, Université de Marne-La-Vallée, France.

El-Ashtoukha E.S.Z., Amina N.K., Abdelwahabb O., 2009. Treatment of paper mill effluents in a batch-stirred electrochemical tank reactor. *Chemical Engineering Journal* 146, 205–210.

Enya, T., Suzuki, H., Watanabe, T., Hirayama, T., Hisamatsu, Y., 1997. 3-Nitrobenzanthrone, a powerful bacterial mutagen and suspected human carcinogen found in diesel exhaust and airborne particulates. *Environmental Science and Technology* 31, 2772-2776.

Essadki, A.H., Bennajah, M., Gourich, B., Ch. Vial, Azzi, M., & Delmas, H., 2007. Electrocoagulation/electroflotation in an external-loop airlift reactor-Application to the decolorization of textile dye wastewater : a case study, *Chemical Engineering process*.

F

Feilberg, A., Ohura, T., Nielsen, T., Poulsen, M.W.B., Amagai, T., 2002. Occurrence and photostability of 3-nitrobenzanthrone associated with atmospheric particles. *Atmospheric Environment* 36, 3591-3600.

Feilberg, A., 2000. Atmospheric Chemistry of Polycyclic Aromatic Compounds with Special
Feix, I. et Wiart, J., 1995. Les micropolluants organiques dans les boues résiduaires des stations d'épuration urbaines. ADEME.

Fernandez A., Lassaletta G., Jimenez V.M., Justo A., Gonzalez-Elipe A.R., Herrman J.M., Tahihi H., Aît Ichou Y., 1995. *Appl. Catal. B: Environ.*, (7), 49-63.
Finlayson-Pitts,

B.J., Jr, P.J.N., 1986. Atmospheric chemistry, Fundamentals and experimental techniques. New York, Wiley Interscience Editions.

Finlayson-Pitts, B.J., Pitts Jr, J.N., 1997. Tropospheric air pollution: Ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons, and particles. *Science* 276, 1045-1052.

Emphasis on Nitro Derivatives. Thèse de Doctorat du Riso National Laboratory. Roskilde.

Fouad Y.O.A., A.H. Konsowa, H.A. Farag, G.H. Sedahmed, 2009. Performance of an electrocoagulation cell with horizontally oriented electrodes in oil separation compared to a cell with vertical electrodes. *Chemical Engineering Journal* 145: 436–440.

Fujishima A., Honda K., 1972. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 238, 37-38.

G

Gabet S., 2004. Remobilisation des HAP présents dans les sols contaminés à l'aide d'un Biotensioactif. Thèse doctorale de l'université de Limoges. France.

Gallegos Martinez M., Gémoz Santos A., González Cruz L., Montes de Oca Garcia M.

Gogoi B. K., Dutta N. N., Goswami P. et Krishna Mohan T R.; A case study of bioremediation of petroleum-hydrocarbon contaminated soil at a crude oil spill site ; *Advances in Environmental Research*, Vol. 7, N° 4, 2003 pp 767-782.

Gan S. et al., 2009. Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) *Journal of Hazardous Materials*, 172; 532–549.

Gerischer H., 1993. Photocatalytic treatment of water and air, D.F Ollis, H. AL-Ekabi, Eds, Elsevier : Amsterdam, p. 117.

Gerischer H., Heller A., 1992. Photocatalytic oxidation of organic molecules at TiO₂ particles by sunlight in aerated water, *J. Electrochemical Soc.*, (139), 113-118.

Ghazali M., Rahman R. N. Z. A., Salleh A. B. et Basri M.; Biodegradation of hydrocarbon in soil by microbial consortium ; *International Biodeterioration & Biodegradation*, 54 (2004), pp 61- 67.
Goetz V., Cambon J.P., Sacco D., Plantard G., 2008. Génie des Réactions Photocatalytiques pour la Dépollution de l'Eau par Voie Solaire. PROMES-CNRS, France

Ghosh D., Medhi C.R. & Purkait M.K., 2008. Treatment of fluoride containing drinking water by electrocoagulation using monopolar and bipolar electrode connections. *Chemosphere*, 73, 1393-1400.

Glaze W.H., Kang J.W., Chapin D.H., 1987. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and UV-radiation. *Ozone : Sci. And Eng.*, (9), 335-352.

Gobat J M; Aragno M; Matthey W, 2003 : Le sol vivant ; Bases de Pédologie : Biologie des sols.

Gobé V., Lemee L. et Ambles A., 2000. Structure elucidation of soil macromolecular lipids by preparative pyrolysis and thermochemolysis, *Organic Geochemistry*, 31, 409-419.

Gourdon R. et Barriuso E. 2002. Effet du vieillissement sur la mobilité et la biodisponibilité des polluants organiques dans des matrices poreuses telles que les sols, Association RE.CO.R.D. Contrats N° 00-0405 et 00-0406- Rapport final de synthèse.

Goi A., Trapido M., 2002. *Chemosphere*, (46), 913-922.

Golich R., Bahnemann D., 1997. Solar Water Treatment: Principles and Reactors, Intercalibration of Radical Sources and Water Quality Parameters. Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology EAWAG, Switzerland, pp. 137 – 148.

Groterud O., Smoczynski L., 1986. Phosphorus removal from water by means of electrolysis. *Water Research*, 20, 667-669.

Groterud O., Smoczynski L., 1992. Purification of wastewater by electrolysis at continuous flow, *Vatten* 48, 36-40.

Guieysse B., G. Viklund, A. C. Toes, B. Mattiasson, 2004. Combined UV-biological degradation of PAHs. *Chemosphere* 55: 1493–1499.

Guisnet M., Naccache C., 2004. Catalyse hétérogène, Mode d'action des catalyseurs, *Techniques de l'Ingénieur, Traité physicochimie J 1 250.*

H

Haag W.R., Yao C.C.D., 1992. Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants, *Environ. Sci. Technol.*, (26) ,1005-1013.

Hailwood M., King D., Leozt-Garzianda E., Maynard R., Menichini E., Moorcroft S., Pacyna J., Perez Ballesta P., Schneider J., Westerholm R., Wichmann-Fiebig M., Woodfield M., Van Bree L., Conolly C., 2001. *Ambient air pollution by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH), Position paper.* Publication officielle du groupe de travail sur les HAP pour l'Union Européenne, 27 juillet 2001.

Haritash A.K., C.P. Kaushik, 2009. Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A review, *Journal of Hazardous Materials* 169: 1–15.

Hector, A. M., Castillas, L., David, A., Jewel, A.G., & Gomes, P., Morkovsky., J. R. Parga., & Peterson., E., 2007. Electrocoagulation mechanism for COD removal, *Separation and Purification Technology* , 204-211,

Helian L., C. Jiajun, W. Wei, P. Xuesong, 2010. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in different size fractions of soil from a coke oven plant and its relationship to organic carbon content: *Journal of Hazardous Materials* 176: 729–734.

Henrik, K., Hansen, P., Nuñez, D., Raboy, I., Chippacasse. S., et Grandon, R., 2007. Electrocoagulation in wastewater containing arsenic : comparing different process designs, *Electrochimica Acta*, 3464-3470.

Herrmann J-M., 1999. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal Today* , (53), 115–129.

Herrmann J.M., Pichat P., 1989. In *Photocatalysis; Fundamental and Applications*; N. Serpone, E. Pelizzetti, Eds, John Wiley and Sons; New-York. , (Chap. 8), 217-250.

Hoffman M.R., Martin S.T, Choi W., Banheman D.W., 1995. Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chem.Rev.*, (95) 69-96.

Holt, P. K., Barton, G. W. and Mitchell, C. A., 2001. The role of current in determining pollutant removal in a batch electrocoagulation reactor. In 6th World Congress of Chemical Engineering, Conference Media CD, Melbourne, Australia.

Holt, P.K., Barton, G.W., Wark, Met., Mitchell, C.A. (1999). Electrocoagulation as a wastewater treatment. *The Third Annual Australian Environmental Engineering Research Event*. Castlemaine, Victoria. 23-26.

Holt, P.K., Barton, G.W., Wark, M., & Mitchell, C.A. (2002). A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation, *Colloids Surface., A 221*. 248-223.

Hecht SS., 2002. Human urinary carcinogen metabolites: biomarkers for investigating tobacco and cancer. *Carcinogenesis*, 23 : 907-922.

Hu, C. Y., Lo, S. L., & Kuan, W. H., 2007. Simulation the kinetics of fluoride removal by electrocoagulation process using aluminium electrodes *Journal of Hazardous Materials*. In press.

Hwang S., Ramirez N., Cutright T.J., Ju L.K., 2003. The role of soil properties in pyrene sorption and desorption, *Water, Air and Soil Pollution*, 143, 65-80.

I -J

IARC. 2006. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Volume 93.

Jabs C.F.I., Drutz H.P., 2001. *Am. J. Obstet. Gynecol.* 185, (6), 1368–1373.

Jestin-Hurst C., Sims R.C., Sims J.L., Sorensen D.L., McLean J.E., Huling S.

"Polycyclic aromatic hydrocarbon biodegradation as a function of oxygen tension in contaminated soil", *Journal of Hazardous Materials*, N° 51, pp 193-208, (1996)

Jiang, J Q., Graham, N., André, C., Kelsall, G. H., & Brandon, N. (2002). Laboratory study of electro-coagulation-flotation for water treatment. *Water ressource.*, 36 : 4064- 4078.

Johnsen A. R., L. Y. Wick, H. Harms, 2005. Principles of microbial PAH degradation in soil, *Environmental Pollution* 133: 71-84.

Johnson W.P., G.L. Amy, 1995. Facilitated transport and enhanced desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by natural organic matter in aquifer sediments, *Environ. Sci. Technol.*, 29: 807-817.

Johansson, I., Pavasars, I., Borén, H., & Allard, B. (2000). Analysis of water leachable organic components in incineration residues. *Journal of Environment. An. Ch.*, 78, 305-313.

Jones K.C., Stratford J.A., Tidridge P., Waterhouse K.S. et Johnston A.E., 1989. Polycyclic aromatic hydrocarbons in an agricultural soil: long term changes in profile distribution, *Environ. Pollut.*, 56, 337-351.

Juhasz A.L. et Naïdu R., 2000. Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: a review of the microbial degradation of benzo[a]pyrene, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 45, 57-88.

K

Kaneko M., Okura I., 2002. Photocatalysis; Science and Technology; Kodansha and Springer: Tokyo and New York. Autónoma de Barcelone, Espagne.

Karunakaran C., Anilkumar P., 2007. J. Molecular Catal. A: Chem., (265), 153-158.

Katz, A.K., Carrell, H.L., Glusker, J.P., 1998. Dibenzo[a,l]pyrene (dibenzo[def,p]chrysene): Fjordregion distortions. Carcinogenesis 19, 1641-1648.

Kielhorn, J., Wahnschaffe, U., Mangelsdorf, I., 2003. Environmental Health Criteria 229: Selected nitro- and nitro-oxy-polycyclic aromatic hydrocarbons. Environmental Health Criteria, World Health Organisation : 1-85.

Keith L.H., Telliard W.A., 1979. Priority pollutants. I. A perspective view, Environ. Sci. Technol. (13) 416-423.

Koby, M., & Bayramoglu, M. (2003). Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminium electrodes, *Journal of Hazardous Materials B* 100 . 163-178.

L

Labonowski, J.(2004). Matières organique naturelles et anthropique : vers une meilleure compréhension de sa réactivité et de sa caractérisation. Thèse de doctorat. Université de LIMOGES.p.197.

Lasa H.D., Serrano B., Salaces M., 2005. Photocatalytic Reaction Engineering. (Eds.) Library of Congress Cataloging-in-Publication Data, 193 p.

Lawrence K, 2010.Handbook of Industrial and Hazardous Wastes Treatment. Chapter14. P 519.

Lallemand-Barrés A., 1995. Méthodes de dépollution des eaux souterraines. Editions BRGM.

Lecompte P., 1998. Les Sites pollués : Traitement des sols & des eaux souterraines ; Lavoisier Tec. et Doc., 2nd Ed.

Lecoq C., Tassin B., Thevenot D., 1998. Transfert des polluants dans les hydrosystèmes,.Edition Presse de l'école nationale des ponts et chaussées, Paris.

Legube B., Hoang L. V., 2007. Les procédés d'oxydation avancés (POA) pour l'élimination des polluants organiques en milieu aqueux, Proceedings Eurodeur.

Legrand, C., Solerieu, M., Goglio, E.,2006. Traitement des sites et des sols pollués. Territorial Editions. Voiron. 85p.

Lewis N.S, Rosenbluth M.L, 1989. Photocatalysis Fundamentals and Applications , Serpone N., Pelizzetti E. édés, Wiley Interscience : New York, p. 99.

Linsebigler A.L., Guangquan L., Yates J.T., 1995. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, mechanisms and selected results, Chem. Rev., (95) , 735-758.

Lodovici, M., Luceri, C., Guglielmi, F., Bacci, C., Akpan, V., Fonnesu, M.L., Boddi, V. et Dolara, P., 2004. *Benzo(a)pyrene diolepoxide (BPDE)-DNA adduct levels in leukocytes of smokers in relation to polymorphism of CYP1A1, GSTM1, GSTP1, GSTT1, and mEH.* Cancer Epidemiology Biomarkers and Prevention 13, 1342-1348.

Loddo V., Marci G., Palmisano L., Schiavello M., 2007. Selectivity of hydroxyl radical in the partial oxidation of aromatic compounds in heterogeneous photocatalysis. Catal Today ,(122) 118-127.

Luthy R.G., Dzombak D.A., Peters C., Roy S.B., Ramaswani A., Nakle D.V., Nott B.R., 1994. Remediating tar-contaminated soils at manufactured gas plant sites. *Environ. Sci. Technol.* 28:266-276.

Lyman W. L., 1990. Handbook of chemical property estimation methods environmental behaviour of organic compounds; American Chemical Society, Washington DC.

M

Mader B.T., Uwe-Goss K., Eisenreich S.T., 1997. Sorption of nonionic, hydrophobic organic chemicals to mineral surfaces, *Environ. Sci. Technol.*, 1079-1086.

Mahadevan, B., Luch, A., Seidel, A., Pelling, J.C., Baird, W.M., 2001. Effects of the (-)-anti-11R, 12S-dihydrodiol 13S,14R-epoxide of dibenzo[a,l]pyrene on DNA adduct formation and cell cycle arrest in human diploid fibroblasts. *Carcinogenesis* 22, 161-169.

Mahadevan, B., Luch, A., Bravo, C.F., Atkin, J., Steppan, L.B., Pereira, C., Kerkvliet, N.I., Baird, W.M., 2005. Dibenz[a,l]pyrene induced DNA adduct formation in lung tissue in vivo. *Cancer Letters* 227, 25-32.

Matthews R.W., 1988. Kinetics of photocatalytic oxidation of organic solutes over titanium dioxide, *J. Catal.*, (111) 264-272.

Martinez, F. (2007). Tratamiento de aguas residuales industriales mediante electrocoagulación y coagulación convencional. Memoria al grado de doctor en ingeniería química. p258.

McCormick J., 2006. Chemistry of TiO₂ nanoparticles. Thèse de doctorat, Université de Delaware, USA.

Mickley M., 2004. Pretreatment capabilities and benefits of electrocoagulation. Office of Naval Research, Virginia, USA. 67 p.

Miège C., Dugay J., Hennion M. C., 1999. *Méthodes de caractérisation des HPA et des PCB dans les boues résiduelles de stations d'épuration.* n°3359. Editions ADEME, Angers.

Miège C., Dugay J., Hennion M. C., 2003. Optimization, validation and comparison of various extraction techniques for the trace determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludges by liquid chromatography coupled to diode-array and fluorescence detection. *Journal of Chromatography A*, 995, 87-97.

Miet, K., 2008. Etude expérimentale de la dégradation hétérogène des HAPs d'intérêts troposphériques. Thèse de Doctorat de l'Université de Bordeaux 1.

Milcic-Terzic J., Lopez-Vidal Y., Vrvic M. M. and Saval S.; Biodegradation potential assessment of microbial consortia isolated from a diesel contaminated soil; *Water Science and Technology*, 42 (5-6) (2000), pp 403-406.

Mollah, M.Y.A., Schennach, R., Parga, J.R., & Cocke, D.L. (2001). Electrocoagulation – science and application. *Journal of Hazardous Materials B* 84, 29-41.

- Moncada S., Palmer R.M., Higgs E.A., 1991.** *Pharmacol. Rev.*, (43), 109–142.
- Morikawa T., Asahi R., Ohwaki T., Aoki K., Taga Y., 2001.** Band-gap narrowing of titanium dioxide by nitrogen doping, *Jpn. J. Appl. Phys.*, (40) 561-563.
- Mukherji S., Jagadevan S., Mohapatra G. et Vijay A.;** Biodegradation of diesel oil by an Arabian sea sediment culture isolated from the vicinity of an oil field ; *Bioresource Technology*, 95 (2004) pp 281-286.
- Muntaz M., J.George, 1995.** Toxicological profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Atlanta, U.S. Department of Health and Human Services.
- Murphy E.M., Zachara J.M., Smith S.C., 1990.** Influence of mineral-bound humic substances on the sorption of hydrophobic organic compounds, *Environ. Sci. Technol.*, 1507-1516.
- Murphy, O.J., Hitchens, D.G., Kaba, L., & Verostko, C.E. (1992).** Direct electrochemical oxidation of organic for wastewater treatment. *Water Ressource* 26 (4). 443-451.
- Myler, C. A., Sisk, W., 1991.** Bioremediation of explosives contaminated soil (scientific questions/engineering realities). In *Environmental Biotechnology for Waste Treatment*, eds G. S. Sayler, R. Fox and J. W. Blackburn. pp. 137-146. Plenum Press, New-York.

N

- Nagaveni K., Sivalingam G., Hegde M.S., Madras G., 2004.** *Appl. Catal. B: Envir.*, (48), 83–93.
- Namkoong W., Hwang E., Park J., Choi J., 2002.** Bioremediation of diesel contaminated soil with composting; *Environmental Pollution*, (119), 23-31
- Nakatsuru, Y., Wakabayashi, K., Fujii-Kuriyama, Y., Ishikawa, T., Kusama, K., Ide, F., 2004.** Dibenzo[a,l]pyrene-induced genotoxic and carcinogenic responses are dramatically suppressed in aryl hydrocarbon receptor-deficient mice. *International Journal of Cancer* 112, 179-183.
- Nathanail J., Bardos P. et Nathanail P., 2002.** Contaminated Land Management. Land Quality Press and EPP Publications, Londres, 467 p.
- Neamtu M., Yediler A., Siminicanu I., Macoveanu M., Kettrup A., 2004.** *Dyes Pigment*, (60), 61-68.
- Neppolian B., Choi H.C., Sakthivel S., Arabindoo B., Murugesan V., 2002.** *J. Hazard. Mater.*, (B89), 303–317.
- Neyens E., Baeyens J., Weemaes M., De Heyder B., 2003.** *J. Hazard. Mat.*, (98), 91-106.
- NIOSH. 2005.** NIOSH respirator selection logic. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS. Publication No. 2005–100.
- NIOSH. 2011.** Occupational Exposure to Titanium Dioxide DHHS Current Intelligence Bulletin 63. Publication No. 2011–160.

O

Oh, S.Y., Chad, K., Chiu, P.C. 2004. Conceptual comparison of pink water treatment technologies : granular activated carbon, anaerobic fluidized bed, and zero-valent iron-Fenton process. *Wat Sci Technol.* 49 : 129-136.

Olalla J.F., 2007. Combination of Advanced Oxidation Processes with biological treatment for the remediation of water polluted with herbicides. Thèse de doctorat, Université Autònoma de Barcelone, Espagne.

Oppenländer T., 2003. Photochemical Purification of Water and Air; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

O'Shea K.E., 2003. Titanium Dioxide-Photocatalyzed Reactions of Organophosphorus Compounds in Aqueous Media. In : Ramamurthy V., Schanze K.S., (Eds.) Semiconductor Photochemistry and Photophysics. Marcel Dekker, Inc. Ney York, USA, pp. 231-248.

P

Pal B., Sharon, M., Nogami G., 1999. Materials Chemistry and Physics ; 59, 254.

Palmisano G., Addamo M., Augugliaro V., Caronna T., Di Paola A., García-López E.,

Pansu M., Gautheyrou J., Loyer J.Y., 1998. L'Analyse du sol, échantillonnage, instrumentation et contrôle", Editions Masson, Paris.

Paris Honglay C., C. H. Jenq, 1998. Kinetics of photocatalytic oxidation of trace organic compounds over titanium dioxide. *Environment International*, Vol. 24, No. 8, pp. 871-879.

Penarroja J.B., 2007. Coupled photochemical-biological system to treat biorecalcitrant wastewaters. Thèse de doctorat, Université de Barcelone, Espagne.

Phillips, D.H., 1983. Fifty years of benzo[a]pyrène. *Nature.* 303 :468-472.

Pichard A. 2002. Indeno (1, 2,3-cd) –Pyrène. INERIS Institut National de l'Environnement industriel et des RISques.

Pichtel J., 2007. Fundamentals of site remediation for metal and hydrocarbon contaminated soils. , Hydrocarbon chemistry and properties. 2nd edition.

Pignatello J.J., 1998. Soil organic matter as a nanoporous sorbent of organic pollutants, *Advances in Colloid and Interface Science*, 76-77, 445-467.

Pilon-Smits, E., 2005. Phytoremediation. *Annual Review of Plant Biology.* 56 : 15-39.

Piscopo A., 2002. Contribution à l'étude de la photocatalyse hétérogène pour le traitement de l'eau. Thèse, Metz. France.

Plaza C., B. Xing, J. M. Fernández , N. Senesi, A. Polo, 2009. Binding of polycyclic aromatic hydrocarbons by humic acids formed during composting, *Environmental Pollution* 157: 257–263.

Potin O., Rafin C. et Veignie E.; Bioremediation of an aged polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)-contaminated soil by filamentous fungi isolated from the soil ; *International Biodeterioration & Biodegradation*, Vol.54 (2004) pp 45-52.

R

- Rajeshwar K. and Ibanez J.G., 1997.** Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Sensors and Abatement. Edition, Elsevier Science and Technology Books, 772 p.
- Ramos, J.L., Gonzalez-Perez, M.M., Caballero, A., Van dillewijn, P. 2005.** Bioremediation of polynitrated aromatic compounds : plants and microbes put up a fight. *Curr Opin Biotechnol.* 16 : 275-281.
- Reichenberg F., U. G. Karlson, O. Gustafsson, S. M. Long, P. H. Pritchard, P. Mayer, 2010.** Low accessibility and chemical activity of PAHs restrict bioremediation and risk of exposure in a manufactured gas plant soil. *Environmental Pollution* (in press) 1-7.
- Richard J. Y. et Dumad K.; 2002.** Traitement biologique des sols pollués par des hydrocarbures aromatiques polycycliques ; Première rencontre nationale de la recherche sur les sites et sols pollués : Bilan et perspectives, Maison de la chimie, Paris.
- Riviere J. 1979.** Evaluation du risque écologique des sols pollués. Edition Fleurnoir, Paris.
- Robert M., 1996.** Le sol : Interface dans l'environnement, ressource pour le développement.
- Rollin C., F. Quiot, 2005.** Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques : Guide méthodologique sur l'acquisition des données d'entrée des modèles analytiques ou numériques de transferts dans les sols et les eaux souterraines (Rapport final) ; INERIS pour le Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable.
- Roudier P., 2004.** Techniques de réhabilitation des sites et sols pollués, Editions Techniques de l'Ingénieur, Traité de construction . C 5 582 .
- Rubach S., Saur I.F., 1997.** Onshore testing of produced water by electroflocculation. *Filtration Separation*, 34, 877-882.

S

- Sanjines R., Tang H., Berger H., Gozzo F., Margaritondo G., Lévy F., 1994.** Electronic structure of anatase TiO₂ oxide, *J. Appl. Phys.*,(75) 2945-2951.
- Sajeed Farooqui M., 2004.** Combined electrooxidation and electrocoagulation processes for the treatment of municipal wastewater. Master of Science, King Fahd University of Petroleum & Minerals, Dhahran, Kingdom of Saudi Arabia, 124 p.
- Sarantopoulos C., 2007.** Photocatalyseurs à base de TiO₂ préparé par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreux. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique, Toulouse, France.
- Sauer T.P., Casaril L., Oberziner A.L.B., Jos'e H.J., Muniz Moreira R.F.P.. 2006.** Advanced oxidation processes applied to tannery wastewater containing Direct Black 38. Elimination and degradation kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, (135), 274-279.
- Schlautman M.A., Morgan J.J., 1994.** Sorption of perylene on a nonporous Inorganic silica surface: effects of aqueous chemistry on sorption rates, *Environ. Sci. Technol.*, 2184-2190.
- Schwarzenbach R.P.et Westall J., 1981.** Transport of non polar organic compounds from surface water to groundwater. Laboratory sorption studies, *Environ Sci. Technol.*, 1360-1367.
- Scriban R. et coordonnateurs ; Biotechnologie ; 5eme édition, Technique et documentation, Paris, (1999).**

Shiragami T., Pac C., Yanagida S., 1989. Nonmetallized CDS-catalyzed photoreduction of aromatic ketones to alcohols and or pinacols, *J. Chem. Communic.* 831-832.

Simon J.C., 2008. Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO₂ sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants). *Revue Scientifique des ISILF*, (22), 25.

Simonnot M.O., Croze V., 2002. Procédés de traitements physiques et chimiques des sols pollués. *TIJ* 3 981

Slaoui M., Ouhssine M., El m'rabet M., Massoui M. et El Yachioui M.; 2001. Dégradation du carbofuran par une bactérie du genre *Pseudomonas*. SP isolée à partir du sol ; *Science Letters*, Vol.3, N°3.

Soltani M., 2004. Distribution lipidique et voies métaboliques chez quatre bactéries Gram - négatives hydrocarbonalastes - variation en fonction de la source de carbone ; Thèse de doctorat de l'université Paris 6.

Song H.-G., Pedersen T. A., Bartha R., 1986. Hydrocarbon mineralization in soil: Relative bacterial and fungal contribution; *Soil Biol. Biochem.* Vol. 18 N° 1. pp 109-111.

Straube W.L., Nestler C.C., Hansen L.D., Ringleberg D., Pritchard P.H., Jones-Meehan J., 2003. Remediation of polycyclic hydrocarbons (PAHs) through Landfarming with Biostimulation and Bioaugmentation, *Acta Biotechnol.*, **23**, (2-3), 179-196

Stegmann R., Brunner G., Calmano W., Matz G., 2001. Treatment of contaminated soil, *Fundamental analysis Applications*. Berlin ; Springer- Verlag.

Sutherland, J.B; Raffi, F; Khan, A. A. and Cerniglia, C.E.,1995. Mechanisms of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Degradation. In *Microbial Transformation and degradation of toxic organic chemicals*. Edited by Young, L.L and C.E. Cerniglia. Wiley-Liss. New York.

Suthersan S. S., 1997. Remediation Engineering. Design concepts. CRC Press, Boca Raton, Floride, 362 p.

Sunada F., Heller A., 1998. *Environ. Sci. Technol.* (32) 282-286.

T

Tang J., Zou Z., Yin J., Ye J., 2003. *Chemical Physics Letters*, 382, 175.

Takeda N., Iwata N., Torimoto T., Yoneyama H., 1998. *J. Catal.*, (177), 240-246.

Totsche K.U., J. Danzer, I. Kögel-Knabner, 1997. Dissolved organic matter enhanced retention of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil miscible displacement experiments, *J. Environ. Qual.*, 26: 1090-1100.

Tremblay G. and Hazelwood M. (2002). Bioremediation and biorecovery of crude oil contaminated fresh wetland on the Saint Lawrence river; *Bioremediation Journal*, Vol. 6 N° 3.

Tripathi S., 2009. Electrochemical Treatment of organic and oily wastewaters. Master of Technology, Department of Biotechnology and Environmental Sciences. Thapar University, Patiala. 65p.

Troquet J., Larroche C. et Dussap C.-G.; Evidence for the occurrence of an oxygen limitation during soil bioremediation by solid-state fermentation ; *Biochemical Engineering Journal*, 13 (2003), pp 103-112.

Turchi C.S., Ollis D.F., 1990. Photocatalysis of organic water contaminants, mechanism involving hydroxyl radical, *J. Catal.*, (122) 122-178.

U V W

USEPA; 1998. Innovative site remediation technology: Design and Application, Volume 1, Bioremediation, EPA 542-B-97-004.

USEPA; 2004. How to evaluate alternative cleanup technologies for underground storage tank sites: a guide for corrective action plan reviewers, EPA 510-R-04-002.

Venosa A. D; Lee K; Suidan M. T; G-Blanco S; Cobanli S; Moteleb M; Haines J. R; Yu S. H., Ke L., Wong Y. S. et Tam N. F. Y.; Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHS) by a bacterial consortium enriched from mangrove sediments ; *Environment International* 31, (2005) pp 149–154.**Wild S.R., Berrow M.L., McGrath S.P., Jones K.C.** "Polynuclear aromatic hydrocarbons in crops from long term experiments amended with sewage sludge", *Environ Pollut*, N° 76, pp 25-32, (1992)

Vercamer P., H.P. Nguyen et J.P. Faccendini., 1996. Le devenir dans le sous-sol des résidus d'anciennes usines à gaz. 113e congrès du gaz.

Vila M., 2006. Utilisation de plantes agronomiques et lacustres dans la dépollution des sols contaminés par le RDX et le TNT : approches en laboratoire. 204 p. Toulouse.

Villemur R., Déziel E., Benachenhou A., Authier J. M., Lépine F., Beudet R., Vogel T.M., 2000. Bioremédiation des sols ; Technique de l'Ingénieur, traité Génie des procédés.

Vik E.A., Carlson D.A., Eikum A.S., Gjessing E.T., 1984. Electrocoagulation of potable water. *Water Research*, 18, 1355-1360.

Vogel T.M., 2001. Bioremédiation des sols. Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique. J 3 982.

Whaley, W.M., Meadow, M., Robinson, C.N., 1954. Nitrogen isologs of benzo[a]pyrene. *Journal of Organic Chemistry* 19, 973-977.

Wilcke W., 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in soils : a review, *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 163, 229-248.

Wild S.R., K.C. Jones, 1995. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: a preliminary source inventory and budget, *Environ. Pollut* 88: 91-108.

Wild S.R., Waterhouse K.S., McGrath S.P., Jones K.C., 1990. Organic contaminants in an agricultural soil with a known history of sewage sludge amendments: polynuclear aromatic hydrocarbons", *Environ Sci Technol*, N°24, pp 1706-1711.

Wilcke W., 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in soils: a review, *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 163, 229-248.

Wilson SC et Jones KC., 1993. Bioremediation of soil contaminated with PAHs : a review. *Environ. pollut.* 81: 229 249.

Wornat, M.J; Ledesma, E.B. and Sandrowitz, A.K., 2001. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons identified in soot extracts from domestic coal-burning stoves of Henan provinces, China. *Appl. Environ. Microbiol.* 62(11):4174-4179.

XYZ

Xiaojun L., Xin L., Peijun L., Wan L., Li W., Fang M., Chukwuka K.S., 2009. Biodegradation of the low concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil by microbial consortium during incubation, *Journal of Hazardous Materials* 172: 601–605.

Yanez Trujillo A., Zermeno Eguia L., Lis J. A., et Gutiérrez-Rojas M., 2000. Diagnostic and resulting approaches to restore petroleum contaminated soil in a Mexican tropical swamp ; *Water Science and Technology*, Vol. 42 N°5-6. pp 377-384.

Yldiz Y. S., Kopora, A. S. I, Keskinler, B., 2007. Effect of initial pH and supporting electrolyte on the treatment of water containing high concentration of humic substances by electrocoagulation, *Chemical Engineering Journal*, in press.

Yousuf, M.A., Schennach, R., Parga, J.R. & Cocke, D.L., 2001. Electrocoagulation. science and applications, *Journal of Hazardous Materials*, B84, pp.29–41.

Zappi E., Rogers B. A., Teeter C. L., Gunnison D. et Bajpai R, 1996. Bioslurry treatment of soil contaminated of total petroleum hydrocarbons ; *J. of Hazardous Materials*.

Zhang J., Li MJ., Feng ZC., Chen J., Li C., 2006. UV Raman Spectroscopic Study on TiO₂. I. Phase Transformation at the Surface and in the Bulk. *J Phys Chem (B 110)*, 927–935.

Zongo I., 2009. Etude expérimentale et théorique du procédé d'EC : Application au traitement de deux effluents textiles et d'un effluent simulé de tannerie. Thèse de doctorat. Institut national polytechnique de Lorraine : Nancy. France.

ملخص

الهدف من هذا المشروع هو دراسة فعالية معالجة تربة ملوثة بمواد بترولية بطريقة بيولوجية "بيوبيل" مهجنة بعلاج العصارة الناتجة من التربة بطريقة الأكسدة المتقدمة و بطريقة التخثير الكهربائي.

سمحت المعالجة البيولوجية بالتخلص من 48% من المواد البترولية العالقة في التربة.

سمح كل من التحليل الضوئي ما فوق البنفسجي غير المتجانس و المحفز بثنائي أكسيد التيتان، و التخثير الكهربائي ثنائي القطب المطبق على حزالة التربة الملوثة بالقضاء الكلي على المواد البترولية.

إلا أن التهجين بين المعالجة البيولوجية و المعالجة بالتحليل الضوئي المحفز من جهة، و التخثير الكهربائي من جهة أخرى سمح بتحسين طفيف في نسبة معالجة المواد البترولية بالمقارنة مع المعالجة البيولوجية لوحدها، ذلك نتيجة لضعف نسبة انتقال المواد البترولية من التربة الملوثة إلى حزالة التربة.

الكلمات المفتاحية: تربة ملوثة، مواد بترولية، حزالة التربة، معالجة بيولوجية، بيوبيل، التحليل الضوئي ما فوق البنفسجي غير المتجانس المحفز، ثاني أكسيد التيتان، التخثير الكهربائي ثنائي القطب.

Résumé

L'objectif de ce travail est l'étude de la faisabilité de traitement d'un sol pollué par des hydrocarbures pétroliers (HP) par un procédé biologique « Biopile » couplé au traitement de son lixiviat par procédé d'oxydation avancée (POA) et par l'électrocoagulation bipolaire pulsée (ECBP).

La bioremediation a permis l'élimination de 48% de la teneur initiale en HP du sol.

La photocatalyse hétérogène par le système TiO_2/UV , ainsi que l'ECBP appliquée au traitement de lixiviat issue de la biopile permettent l'élimination totale des HP présents dans l'effluent.

Cependant, le couplage Biopile-POA/ECBP ne permet qu'une légère amélioration du taux d'abattement des HP par rapport à la Biopile seule. Cela est le résultat du faible transfert des HP du sol pollué vers le lixiviat.

Mots clé : Sol pollué, Hydrocarbures pétroliers, Lixiviat, Bioremediation, Biopile, Photocatalyse hétérogène, TiO_2/UV , Électrocoagulation bipolaire pulsée.

Abstract

Feasibility of coupling bioprocess treatment of oil polluted soil with advanced oxidation processes (AOP) and pulsed bipolar electrocoagulation (PBEC) treatment of resulting leachate is investigated in this study.

The bioremediation allow the removal of 48% of the initial oil content in soil.

The heterogeneous photocatalysis with TiO_2/UV system like pulsed bipolar electrocoagulation applied to leachate treatment allows the total removal of oil.

However, Biopil- AOP/ PBEC coupling process allow only a slight improvement of removal rate in comparison with biopil solely; this is the result of the low transfer of oil for the polluted soil to leachate.

Key words: Polluted soil, oil, leachate, Bioremediation, Biopil, Heterogeneous photocatalysis, TiO_2/UV , Pulsed bipolar electrocoagulation.