

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



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Département de Génie de l'Environnement
LABORATOIRE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE
L'ENVIRONNEMENT

Mémoire de projet de fin d'études
pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'état en Génie de l'Environnement

Thème

Etude paramétrique du couplage d'oxydations dans le
traitement du sol

AOUN Mohamed Fouad

BRIZINI Fares

Sous la direction de : Mlle J. ARRAR Maître de conférences A.

Présenté et soutenu publiquement le 18/06/2018

Composition du Jury :

Président de jury : Mr R. KERBACHI

Examineur : Mr A. CHERGUI

Promotrice : Mlle J. ARRAR

Co-promotrice : Mlle H. OURIACHE

Professeur, ENP

Professeur, ENP

Maitre de conférences A, ENP

Doctorante, ENP

ENP 2018

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



Département de Génie de l'Environnement
LABORATOIRE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE
L'ENVIRONNEMENT

Mémoire de projet de fin d'études
pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'état en Génie de l'Environnement

Thème

Etude paramétrique du couplage d'oxydations dans le
traitement du sol

AOUN Mohamed Fouad
BRIZINI Fares

Sous la direction de : Mlle J. ARRAR Maître de conférences A.

Présenté et soutenu publiquement le 18/06/2018

Composition du Jury :

Président de jury : Mr R. KERBACHI

Examineur : Mr A. CHERGUI

Promotrice : Mlle J. ARRAR

Co-promotrice : Mlle H. OURIACHE

Professeur, ENP

Professeur, ENP

Maitre de conférences A, ENP

Doctorante, ENP

ENP 2018

Résumé

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير اقتران المعالجة الكيميائية عن طريق الأوكسدة بالفنتون لايك وفقا لاثنتين من النسب المولية الماء الأوكسجيني/الحديد /أوديتيا 4/4/15 و 1/1/20 والعلاج البيولوجي الذي يتكون من تحفيز التربة من قبل المغذيات المناسبة وفقا لنسبه مولية من كربون/ازوت/فوسفور ب 1/10/100 على فعالية معالجه التربة الملوثة اصطناعيا بالهيدروكربونات البترولية بمعدل 3 في المائة تحت الظروف الهوائية. وقد تمت دراسة مساهمه الكائنات المجهرية باستخدام نظم البيولوجي والغير بيولوجي في نفس الظروف. الحفاظ على درجة الحرارة و pH ثابت طوال العلاج.

النسب الأفضل لإزالة الهيدروكربونات البترولية من التربة هي 83.3 و 84 بالمائة لاثنتين من النسب المولية ل الماء الأوكسجيني/الحديد /أوديتيا على التوالي. ولكن بالنسبة للاعتبارات البيئية والتكاليف، نحن نفضل 1/1/20، الذي يستخدم الحديد الداخلي.

كلمات البحث: الأوكسدة فنتون لايك، والتحلل الحيوي، والهيدروكربونات، التربة، التحفيز الحيوي.

Abstract

The objective of this work is to study the influence of the coupling of a chemical treatment by Fenton-like oxidation according to two molar ratios $H_2O_2/Fe/EDTA$, 15/4/4 and 20/1/1 and a biological treatment which consists in the stimulation of the soil by the nutrients Appropriate according to a molar ratio C/N/P of 100/10/1, on the effectiveness of remediation of soil artificially polluted by petroleum hydrocarbons at a rate of 3% in gas-solid microcosms under aerobic conditions. The contribution of microorganisms has been studied using abiotic and biotic systems under the same conditions. Temperature and PH maintained constant throughout the treatment.

The best soil TPHs removal yields of 83.3% and 84.0% are obtained for the two molar ratios $H_2O_2/Fe/EDTA$ of 15/4/4 and 20/1/1 respectively. But for environmental and cost considerations, we prefer the one of 20/1/1, which uses endogenous iron.

Key words: Fenton-Like oxidation, biodegradation, hydrocarbons, soil, biostimulation.

Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence du couplage d'un traitement chimique par oxydation Fenton-like selon deux rapports molaires $H_2O_2/Fe/EDTA$, 15/4/4 et 20/1/1 et un traitement biologique qui consiste en la stimulation du sol par les nutriments appropriés selon un rapport molaire C/N/P de 100/10/1, sur l'efficacité de la remédiation d'un sol artificiellement pollué par les hydrocarbures pétroliers à un taux de 3% dans des microcosmes gaz-solide sous des conditions aérobies. La contribution des microorganismes a été étudiée en utilisant des systèmes abiotiques et biotiques dans les mêmes conditions. La température et le pH étant maintenus constants tout au long du traitement.

Les meilleurs rendements d'élimination des TPHs du sol de 83,3% et 84,0% sont obtenus pour les deux rapports molaires $H_2O_2/Fe/EDTA$ de 15/4/4 et 20/1/1 respectivement. Mais pour des considérations environnementales et de coût, nous privilégions celui de 20/1/1, qui fait appel au fer endogène.

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

Dédicaces

A la personne la plus chère au monde, à toi ma mère, autant de phrases aussi expressives soient-elles, ne sauraient montrer le degré d'amour et d'affection que j'éprouve pour toi

A mon père, qu'il trouve ici l'hommage de ma gratitude qui, si grande qu'elle puisse être, ne sera jamais à la hauteur de son éloquence et son dévouement, aucune dédicace ne saura vous exprimer la profondeur de mes sentiments

A mes grands-parents, que Dieu leur donne longue vie

A mes adorables soeurs : Hadil et Naïma

A mes frères bien aimés : Abderrahman, Anes Abderrazak, Anes Abdelmalek et le petit Yasser Azzedin

À mes oncles : Aïmen, Abderrezak, Rabah, Abderrahman, Mokhtar

A mes tantes : Oumelkhir et Saadia

A toute ma famille de Ain Oussera

Aux meilleurs amis du monde : Mohamed Elarbi, Ahmed et Dgeloul

A tous mes amis d'Ain Oussera

A tous mes amis : Wael, Amin, Othman, Karim, Fares, Fayçal, Ossama

A tous mes camarades de la promotion 2017/2018

Mohamed Fouad

Dédicaces

A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, à toi mon père.

A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur ; maman que j'adore.

Je ne pourrais d'aucune manière exprimer ma profonde affection et mon immense gratitude pour tous les sacrifices consentis, votre aide et votre générosité extrêmes ont été pour moi une source de courage, de confiance et de patience, à toi mon cher Mouhamed Fouad.

Je remercie spécialement mes frères Rabeḥ, Samir et Azzedine, et mes sœurs Djamilla, Rachida, Habiba et Nassima, et leurs petites familles Nessrine, Sif el dine, Wissam, Nina, Mimi, Dina, Farah, Nada, Souhaib, Mira, Djalil, Badis et Akramet j'ai le grand plaisir de dédier à vous ce modeste travail.

Avec toute mon affection et estime, je vous souhaite beaucoup de réussite et de bonheur, autant dans votre vie professionnelle que privée, à vous : Abdou, Hamza, Thouria, Nadia, Houda, Djamilla, karim, Fayçal et othmane et mes amis de ce travail.

Aux meilleurs amis du monde : Ryad, Fouad, Samir et ayoub et mes amis de Fouka : Billal, Youcef, Hamza, Oussama et Rafik et à tous mes amis de l'Algérie.

BRIZINI Fares

Remerciements

*Nous tenons tout d'abord à remercier **ALLAH** le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.*

*Nous tenons à exprimer toute notre reconnaissance à **Mlle J. Arrar** Maître de Conférences A à l'ENP, pour son encadrement, ses conseils, sa patience et son orientation ficelée tout au long de notre recherche.*

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

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

*Monsieur **A. Chergui**, Professeur à l'E.N. P pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail en acceptant de l'examiner.*

Nous tenons à remercier nos familles et nos amis qui par leurs prières et encouragements, on a pu surmonter tous les obstacles.

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

Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

Introduction générale.....	13
Chapitre 1 : La pollution de sol	17
1.1. Le sol	17
1.2. Caractéristiques générales des phases du sol.....	17
1.2.1. <i>Phase solide du sol</i>	17
1.2.2. <i>Phase liquide du sol</i>	17
1.2.3. <i>Phase gazeuse du sol</i>	17
1.3. Pollution des sols.....	18
1.3.1. <i>Hydrocarbures</i>	18
1.3.2. <i>Comportement des hydrocarbures</i>	19
❖ Viscosité et point d'écoulement	20
❖ Densité.....	20
❖ Solubilité	20
❖ Coefficient de partage octanol-eau (Kow).....	21
❖ Coefficient d'adsorption au carbone organique (Koc)	21
Chapitre 2 : Techniques de traitement des sols pollués	23
2.1. Localisation du traitement	23
2.2. Nature du traitement.....	25
a. Physiques.....	25
b. Biologiques.....	25
c. Thermiques.....	25
d. Chimiques.....	26
2.2. Procédés d'oxydation avancée	27
2.2.1. <i>Radicaux libres</i>	28
2.2.2. <i>Mécanismes de dégradation</i>	30
2.3. Traitement Fenton	30
2.3.1. <i>Avantages de réactif de fenton</i>	31
2.3.2. <i>Différents traitements Fenton</i>	31
a. Fenton conventionnel (FC).....	31
b. Fenton modifié (FM)	32

c. Fenton-like (FL)	32
2.3.3. <i>Réactifs Fenton</i>	33
a. Peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂).....	33
b. Fer.....	34
c. Agent de chélate	34
2.4. Traitements biologiques	34
2.5. Paramètres contrôlant la biodégradation	36
2.5.1. <i>Structure et nature du sol</i>	36
2.5.2. <i>Nature des hydrocarbures</i>	36
2.5.3. <i>Nutriments</i>	36
2.5.4. <i>Température</i>	36
2.5.5. <i>PH</i>	36
2.5.6. <i>Humidité (Hu)</i>	37
2.5.7. <i>Bactéries dégradant les hydrocarbures</i>	37
2.6. Procédés combinés (Fenton et biologique)	37
Chapitre 3 : Matériel et méthodes	42
3.1. Dispositif expérimental :	42
3.2. Etude du sol.....	42
3.3. Caractéristiques physico-chimiques du sol	42
3.3.1. <i>PH</i>	42
3.3.2. <i>Humidité</i>	42
3.3.3. <i>Nutriments</i>	43
3.3.4. <i>Nitrites</i>	43
3.3.5. <i>Nitrates</i>	43
3.3.6. <i>Azote ammoniacal</i>	43
3.3.7. <i>Phosphore</i>	43
3.4. Caractéristiques bactériologiques du sol	44
3.4.1. <i>Méthode de dilution</i>	44
3.4.1.1. <i>Préparation des échantillons</i>	44
3.4.1.2. <i>Ensemencement sur boîtes de Pétri</i>	44
3.5. <i>Hydrocarbures du sol</i>	45
Chapitre 4 : Résultats et discussion.....	47
4.1. Caractéristiques physico-chimiques du sol	49
4.2. Traitement du sol.....	50
4.2.1. <i>pH</i>	50

4.2.2. Biomasse	51
4.2.3. <i>Nutriments</i>	52
4.2.4. <i>Hydrocarbures totaux (TPH)</i>	54
4.2.5. <i>Rendement d'élimination des TPHs</i>	55
4.2.6. <i>Taux de biodégradation</i>	56
Conclusion générale	59
Références bibliographiques	61
Annexes	68

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 : Différentes techniques de réhabilitation des sols

Tableau 2.2 : Différents procédés d'oxydation avancée

Tableau 2.3 : Potentiel d'oxydation pour certains oxydants

Tableau 4.1 : Condition opératoire et les paramètres de mesure pour les différents essais

Tableau 4.2 : Caractéristiques physico-chimiques du sol

LISTES DES FIGURES

Figure 1.1 : Structure chimique des hydrocarbures pétroliers

Figure 1.2 : Interaction entre le polluant et les différentes fractions du sol

Figure 2.1: Famille de techniques de dépollution des sols par lieu de traitement

Figure 2.2 : Nombre de travaux publiés sur les POAs depuis 1989

Figure 2.3 : Principales Caractéristiques du radical OH \cdot

Figure 2.4: Oxydation de composés organiques par réaction Fenton

Figure 2.5 : Technique de traitement par biopile

Figure 4.1 : Évolution du pH pour les différents essais étudiés durant le traitement combiné

Figure 4.2 : Évolution des micro-organismes totaux et dégradeurs pour les différents systèmes biotiques en fonction du temps

Figure 4.3 : Évolution de phosphore pour les différents systèmes biotiques en fonction du temps

Figure 4.4: Évolution de l'azote totale pour les différents systèmes biotiques en fonction du temps

Figure 4.5 : Evolution des TPH en fonction du temps pour les différents systèmes

Figure 4.6 : Le taux de d'élimination des TPHs pour les différents systèmes

Figure 4.7 : taux de biodégradation des TPHs à la fin du traitement

LISTE DES ABREVIATIONS

°C	Degré Celsius
C	Carbone
N	Azote
P	Phosphore
[TPH]	Hydrocarbures pétroliers totaux (g/kg de sol sec)
[TPH0]	Hydrocarbures pétroliers totaux initiaux (g/kg de sol sec)
Hu	Humidité du sol
COT	Carbone organique total
UFC	Unités formant colonies
DCO	Demande chimique d'oxygène
PCB	Polychlorobiphényles
HAP	Hydrocarbure aromatique polycyclique
TPH	Hydrocarbures pétroliers totaux
TNT	Trinitrotoluène
EDTA	Ethylène Diamine Tétra Acétate
NTA	L'acide nitrilotriacétique
HEIDA	L'acide hydroxyethyliminodiacetic
POA	Procédé d'oxydation avancée
FL	Fenton-like
FC	Fenton Conventionnel
FM	Fenton modifié
AC	Agent chélate
Kow	Coefficient de partage octanol-eau
Koc	Coefficient d'adsorption au carbone organique

Introduction générale

Le sol fait partie intégrante des écosystèmes terrestres et constitue l'interface entre la surface de la terre et le socle rocheux avec des caractéristiques physiques, chimiques et biologiques distinctes. C'est un milieu très complexe issu d'interactions complexes entre le climat, la géologie, la végétation et l'activité biologique (**Perronnet, K. 2017**). Ce milieu vivant, interface entre la biomasse, l'atmosphère et l'hydrosphère, joue un rôle prépondérant dans la qualité des eaux, de l'air et de la chaîne alimentaire et est également un milieu de transit, de stockage et de transport de nombreuses substances quelle que soit leur nature : organique ou inorganique.

La pollution du sol et des sites et en particulier par les hydrocarbures et leur réhabilitation sont des sujets d'actualité dans le domaine de l'environnement et du développement durable. En effet, ces derniers sont les polluants majoritaires du sol qui peuvent être cancérigènes, mutagènes, toxiques et surtout difficilement biodégradables pour certains d'entre eux. Ils sont à l'origine de la pollution du sous-sol et des eaux souterraines. La décontamination des sols pollués est aujourd'hui une nécessité.

La dépollution des sites contaminés est une préoccupation majeure, en raison d'une part, de l'impact de cette pollution sur l'environnement et la santé, liée notamment à la propagation des molécules dangereuses dans le milieu et leur transfert dans les nappes phréatiques et dans la chaîne alimentaire, et d'autre part des coûts exorbitants engendrés par les projets de réhabilitation qui exigent souvent l'excavation des sols et le transport des terres vers les installations de dépollution.

Parmi les technologies de réhabilitation, on compte les procédés physico-chimiques, biologiques et thermiques tels biopile, landfarming, réacteur type boues activées, lavage des sols, désorption thermique, incinération, confinement, ... Toutes ces techniques ont leurs avantages et inconvénients et leur mise en place est fonction de la nature, la charge et l'étendue de la pollution, le type sol de et sa localisation, la géologie du site, le devenir du site, ... La bioremédiation des sols à titre d'exemple, est une technique de dépollution très attrayante sur les plans environnemental, coût et facilité de mise en œuvre. Toutefois, elle soulève le problème des délais de traitement, des teneurs résiduelles de polluants, ... En effet, beaucoup de ces processus de réhabilitation ont leurs limites et nécessitent de longues périodes de traitement avec des coûts élevés, ce qui rend souvent leurs mises en place impraticables.

Un nombre important de recherches ont porté sur une nouvelle classe de traitements : les procédés d'oxydation avancée (POAs) et les procédés intégrés pour l'amélioration des taux d'abattement de la pollution dans le cadre de la remédiation des sols au regard de leur faible coût et facilité d'utilisation et mise en œuvre et de leurs performances. Ces technologies ont déjà montré leur potentiel dans le traitement de polluants organiques toxiques et récalcitrants.

L'objectif principal de la présente étude est de déterminer la faisabilité et les performances de la remédiation d'un sol pollué par des hydrocarbures par couplage de procédés chimique et biologique. Le traitement chimique par oxydation Fenton vise l'élimination partielle de la pollution, la réduction de la toxicité et la transformation des polluants, en particulier les composés difficilement biodégradables et/ou réfractaires de telle sorte à faciliter et favoriser l'oxydation biologique pour une dépollution efficace et maximale.

Notre présent travail est organisé de la manière suivante :

Une synthèse bibliographique, dont une partie est consacrée à la pollution du sol et les différents modes de traitement. Nous nous intéresserons en particulier aux différents procédés d'oxydation Fenton et leur couplage avec les traitements biologiques pour palier aux problèmes de toxicité, de récalcitrance de certains hydrocarbures, ... et les différents paramètres pouvant affecter l'efficacité du traitement.

- ❖ Une partie expérimentale scindée en deux volets :
 - Le premier volet est consacré à la présentation du matériel et des méthodes utilisés pour la caractérisation du sol et la détermination des différents paramètres d'étude pour le suivi de l'efficacité du traitement ;
 - Le deuxième volet porte sur l'ensemble des résultats obtenus dans le cas de la remédiation d'un sol pollué par les hydrocarbures selon différents protocoles de traitement.
- ❖ Nous terminons notre étude par une conclusion générale et des perspectives.

Partie 1

Étude Bibliographique

Chapitre 1

La pollution de sol

1.1. Le sol :

Le sol est un mélange de minéraux, de composés organiques, d'eau, d'air et de microorganismes. Il résulte de l'altération de la roche mère et la décomposition de la matière organique (la couche de litière de surface des feuilles mortes et brindilles, branches tombées, etc.) (**Miroslav and Vladimir, 1999**). L'altération peut être soit mécanique du fait de l'abrasion, des changements de température, soit chimique par hydrolyse ou oxydation.

1.2. Caractéristiques générales des phases du sol

Le sol est constitué de trois phases : solide, liquide et gazeuse. Leurs proportions sont variables en fonction, notamment, de leur état hydrique et des contraintes mécaniques qu'ils subissent (**Calvet, 2000**).

1.2.1. Phase solide du sol

Elle est constituée par des minéraux et des matières organiques en proportions variables. Selon **Calvet, (2000)**, les organismes vivants du sol pourraient être considérés comme une partie de la phase solide, puisqu'ils ne sont ni gazeux ni liquides.

On distingue :

La fraction minérale composée essentiellement de silicates mais aussi de cations tels que les ions Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , de nitrates et de phosphates capitaux pour les plantes. Leur composition dépend de la nature de la roche-mère. La nature des minéraux peut être extrêmement diverse avec différentes tailles granulométriques (**Quénéa, 2004**).

Les argiles sont des aluminosilicates sous forme de petites particules de grande surface spécifique. Elles forment des couches, qui peuvent gonfler en acceptant des molécules d'eau et peuvent se lier à des cations tels que K^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+} (**Bliefert et Perraud, 2001**).

La fraction organique : d'un sol est constituée à plus de 80% de matière organique morte (résidus de plantes et d'animaux en état de décomposition naturelle) (**Paul et Clark., 1996**). On trouve aussi des organismes vivants : des bactéries dont beaucoup d'actinomycètes, des champignons et une microfaune formée de protozoaires, nématodes, insectes, vers de terre (**Quénéa, 2004**).

1.2.2. Phase liquide du sol

La phase liquide du sol ; solution du sol, de composition complexe et très variable. Elle contient de très nombreuses substances dissoutes organiques et inorganiques, ionisées et non. Généralement on distingue les micro-éléments dont les éléments traces métalliques et les macro-éléments dont les plus fréquents sont : les espèces HCO_3^- , NO_3^- , Na^+ , Mg^{2+} , $\text{Si}(\text{OH})_4$, SO_4^{2-} , Cl^- , K^+ , Ca^{2+} et O_2 (**Calvet, 2003**).

1.2.3. Phase gazeuse du sol

L'air du sol contient en général les mêmes substances que l'air atmosphérique mais sa composition peut être très différente en raison de la profondeur du sol et en particulier de l'activité biologique. L'air du sol contient également du NO , N_2O , NH_3 , CH_4 , H_2S et parfois, des composés organiques volatils (**Calvet, 2000**).

1.3. Pollution des sols

La pollution du sol est définie comme étant la dégradation d'un milieu naturel par des composés toxiques. Elle correspond à l'accumulation des composés toxiques qui ont des effets nocifs sur la croissance des plantes, la santé des animaux et des êtres humains. La pollution des sols provient le plus souvent d'anciennes pratiques sommaires d'élimination des déchets, des fuites ou d'épandage de produits chimiques, et des retombées atmosphériques (**Belghazi, 2006**).

Les contaminants du sol, principalement dus à l'activité humaine, sont :

- Les métaux lourds (arsenic, chrome, cuivre, cadmium, mercure, nickel, plomb, zinc...)
- Les hydrocarbures (essences, diesel, fioul, ...)
- Les solvants chlorés ou aromatiques
- Les produits phytosanitaires (pesticides, herbicides).

La présence de ces polluants dans le sol à des concentrations élevées, représente un danger pour la santé humaine (**Arbaoui et al, 2005**), la faune et la flore. Selon **Basol (2014)**, les principaux polluants constatés, seuls ou en mélange, sont dans l'ordre décroissant des quantités : Hydrocarbures, HAP, Plomb, Zinc, Solvants halogénés, Chrome, Cuivre, Arsenic, Nickel et Cadmium. Les hydrocarbures sont les polluants majoritaires du sol.

1.3.1. Hydrocarbures

Les hydrocarbures, sont composés exclusivement d'atomes de carbone et d'hydrogène. Ce sont des composés organiques de formule brute : C_nH_m où n et m sont des entiers naturels.

De par leur abondance naturelle, ils font partie des produits chimiques les plus importants pour l'humanité et sont notamment utilisés comme source d'énergie primaire (**Chakraborty et Coates, 2004**).

Ces hydrocarbures sont classés en composés saturés ou insaturés qui peuvent être linéaires, ramifiés ou cycliques. Leurs structures moléculaires très variées influent sur leurs propriétés. Plus le nombre de carbones est important, plus la masse volumique, le point de fusion et le point d'ébullition seront, d'une manière générale, élevés (**Tarayre, 2012**).

On distingue les alcanes, les alcènes et alcynes et les composés aromatiques tels qu'illustrés sur la **figure 2**. Les alcanes (méthane, éthane, propane, butane, etc.) sont composés de liaisons simples, qu'elles soient aliphatiques ou cycliques. Les alcènes (éthylène, propène, butène, etc.) comportent des doubles liaisons carbone-carbone alors que les alcynes en comportent des triples. Les composés aromatiques possèdent des cycles à doubles liaisons alternées (**Tarayre, 2012**).

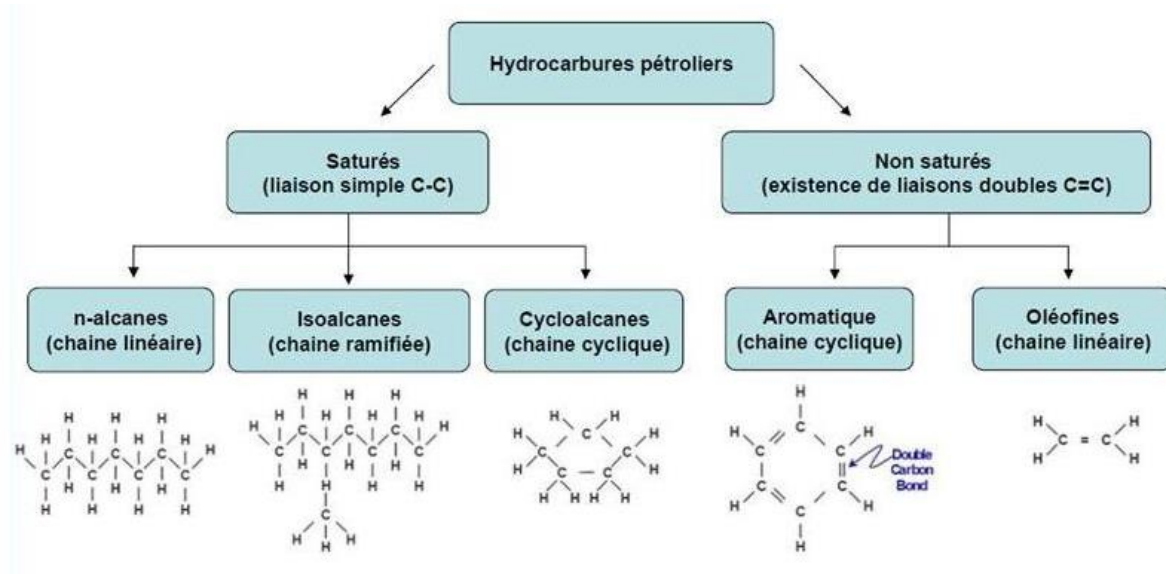


Figure 1.1 : Structure chimique des hydrocarbures pétroliers. (Colombano., 2008).

1.3.2. Comportement des hydrocarbures

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

Les hydrocarbures dans le sol sont susceptibles d'être affectés par certains phénomènes telles que la volatilisation, la migration, l'absorption par des plantes, l'adsorption à des particules de matière organiques ou la dégradation microbologique (Picard, 2002).

Leur élimination suite à l'absorption par les plantes est très faible. Wild et al. (1992) ont montré, après analyse de plantes, que certains hydrocarbures de faible poids moléculaire peuvent se retrouver dans les végétaux. Les hydrocarbures trouvés dans les parties aériennes de plantes proviennent de dépôts atmosphériques tandis que ceux retrouvés dans les racines et les tubercules peuvent être absorbés à partir du sol (Agouillal, 2011).

Certaines fractions du sol sont largement impliquées dans les comportements que peuvent adopter les hydrocarbures au niveau de ces écosystèmes. Du fait de leurs caractéristiques physicochimiques, la majorité des hydrocarbures ne sont pas forcément volatils ou lessivables, et peuvent se retrouver immobilisés au niveau des sols. Leur sorption se fait majoritairement sur les fractions organique et minérale du sol, les rendant moins disponibles à l'assimilation biologique (Milton, 2007, Mukherji, 2004).

Dans le milieu souterrain, l'évolution des polluants est très lente, comparativement à ce qui se passe en surface, en fonction des caractéristiques du sol et du polluant. La migration de la pollution diffère entre la zone saturée et non-saturée.

La zone non saturée est la première zone rencontrée à partir de la surface. Les pores y sont partiellement remplis d'eau. Un liquide s'y infiltrant la traversera, sous l'effet de la pesanteur, selon une composante essentiellement verticale. La composante horizontale est liée à la

capillarité et aux hétérogénéités (Arrar, 2007). Une fois la zone saturée franchie, la propagation du polluant dans la zone saturée (frange capillaire et aquifère) ne rencontre pratiquement plus d'obstacles. La vitesse de propagation du polluant dépend du type de polluant, en particulier de sa viscosité, sa solubilité et de sa concentration (phénomène de diffusion) (Arrar, 2007).

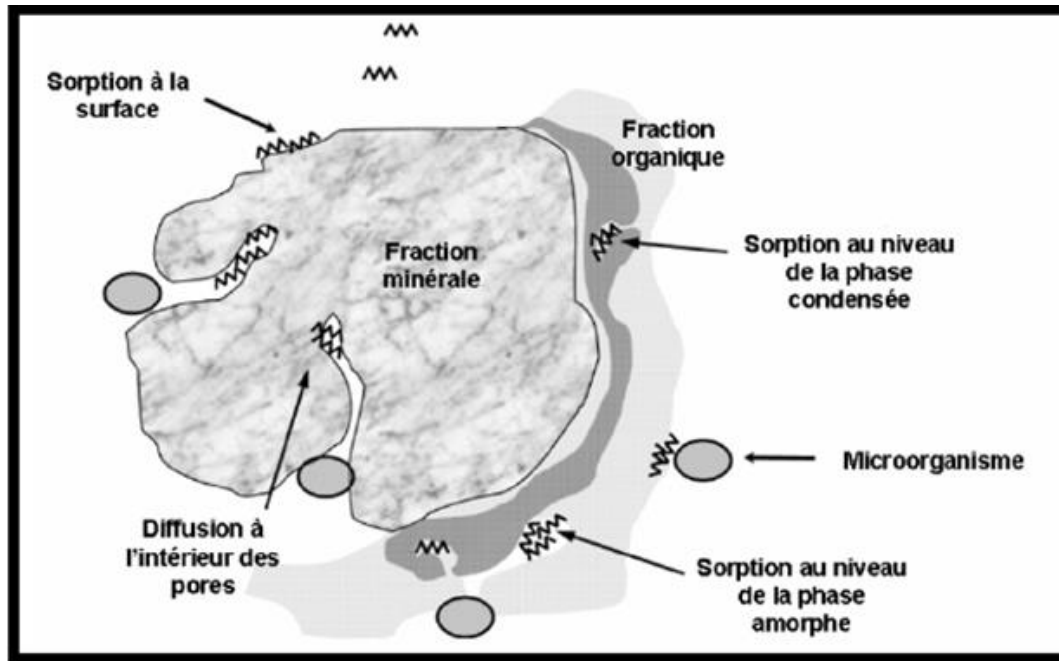


Figure 1.2 : Interaction entre le polluant et les différentes fractions du sol (Million, 2007).

❖ Viscosité et point d'écoulement

La viscosité peut être définie comme la résistance à l'écoulement d'un liquide. Des hydrocarbures avec une faible viscosité sont très fluides et se propagent rapidement. La viscosité est influencée par la température. En effet, plus la température est faible, plus la viscosité est élevée. Enfin, la viscosité influence les processus d'évaporation et d'émulsification des hydrocarbures (Fingas, 2011 ; Nicolas, 2015).

❖ Densité

La densité correspond à la masse par unité de volume et est utilisée par l'industrie pétrolière pour distinguer les hydrocarbures légers et lourds. Elle est aussi importante pour indiquer la flottabilité des hydrocarbures dans l'eau en cas de déversements. La plupart des hydrocarbures ont des densités comprises entre 0,7 et 0,99 g/ml à 15°C, et par conséquent, flottent sur l'eau (Nicolas, 2015).

❖ Solubilité

La solubilité est la capacité d'une substance à se dissoudre dans la phase aqueuse et la possibilité d'être lessivée. Lorsqu'un hydrocarbure est introduit dans le sol, une partie peut adhérer aux particules de sol et à la matière organique selon le processus de sorption, et l'autre partie se dissout et se mélange avec l'eau. Les composés de solubilité élevée sont en général facilement lixiviables.

Les hydrocarbures pétroliers les plus solubles sont essentiellement les composés aromatiques légers tels que le benzène, le toluène, D'ailleurs, plus la proportion d'hydrocarbures légers sera importante, plus la solubilité du produit pétrolier dans l'eau sera significative (Nicolas, 2015).

❖ **Coefficient de partage octanol-eau (K_{ow})**

Il est directement lié à la polarité du composé considéré et représente le rapport entre la concentration à l'équilibre d'un composé dans l'octanol et la concentration du même composé dans l'eau. Il traduit la distribution d'un composé entre la phase solide et la phase liquide. Un composé est dit non polaire ou apolaire si $\log K_{ow} > 4$, polaire si $\log K_{ow} < 1.5$, et moyennement polaire si son $\log K_{ow}$ est compris entre ces deux valeurs. Les composés à forte valeur de K_{ow} (c'est-à-dire facilement solubles dans l'octanol et moins dans l'eau) s'accumulent dans le sol. Ce coefficient est utilisé pour estimer l'accumulation d'un composé donné dans le sol (Amouroux, 2016).

❖ **Coefficient d'adsorption au carbone organique (K_{oc})**

Il caractérise la tendance d'un composé à être retenu (sorption) par la matière organique du sol et par conséquent sa mobilité dans le sol. Il est défini comme le rapport des concentrations du polluant dans un état de sorption (collées aux particules de sol) et dans la phase en solution (particules dissoutes dans l'eau du sol). Plus le 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 (Agouillal, 2011).

Chapitre 2

Techniques de traitement des sols pollués

Lorsque l'étude de l'état de la pollution montre que le risque est avéré et menace la santé humaine et/ou l'environnement et les eaux souterraines, la nécessité d'éliminer la pollution ou simplement la maintenir sous contrôle s'impose. Plusieurs techniques de traitement des sols existent, le choix étant basé sur plusieurs critères, tels que le prix, la durée, les normes à atteindre, le type et la quantité de polluant à éliminer, le type de sol, ...

Les techniques de dépollution des sols sont nombreuses qui peuvent être divisées en plusieurs catégories principalement selon l'emplacement du traitement, la nature du traitement ou selon qu'elles visent à éliminer la pollution ou à limiter sa propagation.

2.1. Localisation du traitement

Les techniques de dépollution peuvent être classées selon l'emplacement du processus de nettoyage (figure 2.1) comme suit (Chîţimuş, 2011) :

- Traitement en dehors du site, qui implique l'excavation de l'environnement pollué et ses évacuations dans un centre de traitement adapté (par exemple, un incinérateur, un centre de stockage, etc.) ;
- Le traitement des eaux usées sur place, qui implique l'excavation du sol et le traitement sur le même site ;
- Le traitement in situ correspond au traitement sans excavation, et dans ce cas le polluant est soit extraites ou décomposées ou fixées dans le sol ;
- L'isolement consiste à bloquer/limiter la migration des polluants.

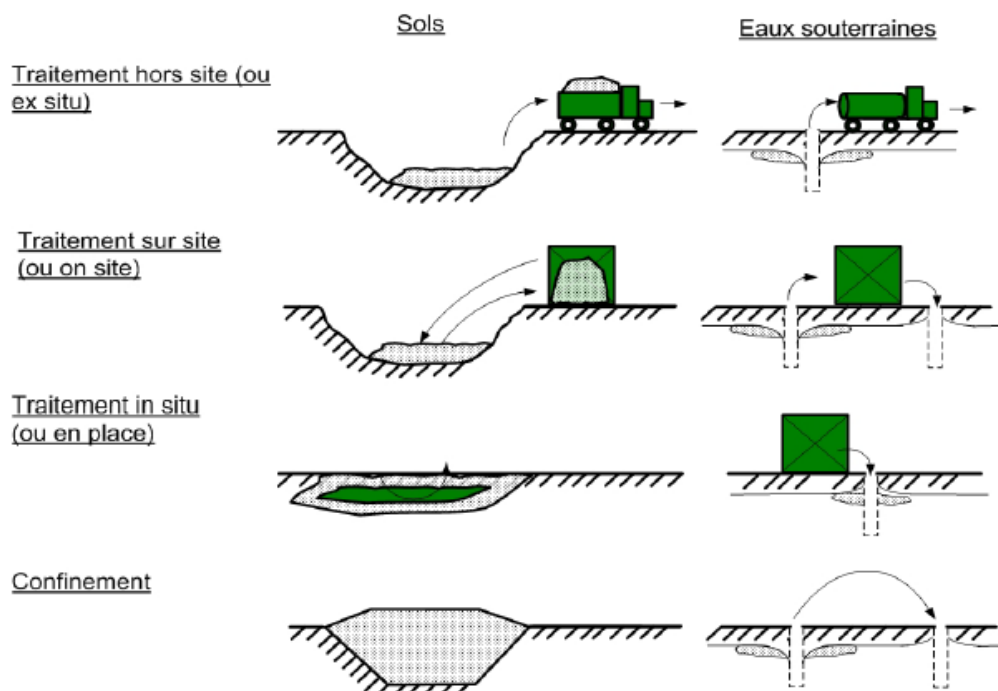


Figure 2.1: Famille de techniques de dépollution des sols par lieu de traitement cité par (Colombano et al., 2010).

Tableau 2.1 : Différentes techniques de réhabilitation des sols (Arrar, 2007).

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

2.2. Nature du traitement

Plusieurs techniques de traitement sont utilisées pour la réhabilitation et la remédiation des sols, en utilisant quatre grands procédés : biologiques, chimiques, physiques et thermiques (Tableau 2.1)

a. Physiques

Ils consistent soit à immobiliser les polluants, soit les extraire par voie physique (**Simonnot et Croze, 2008**). Les traitements physiques comprennent notamment le confinement, la stabilisation, l'extraction par volatilisation (ou venting, ...).

➤ **Avantages :**

Le procédé permet de confiner un très grand nombre de polluants et est particulièrement adapté pour de grands volumes de pollution. Il est compétitif en termes de coûts et de performances pour des volumes importants et des composés récalcitrants,

➤ **Inconvénients :**

L'excavation nécessite souvent l'arrêt de l'activité sur la zone de travaux et entraîne des perturbations sur les zones avoisinantes (trafic, bruit...). En outre, plus la pollution est étendue, plus le volume de terres à excaver est important, les travaux sont difficiles à organiser et à réaliser ce qui rend l'opération plus coûteuse et moins rapide.

b. Biologiques

Ils font appel à l'action des micro-organismes (bactéries, champignons) afin d'éliminer les polluants organiques présents dans le sol (**Chițimuș, 2011**).

➤ **Avantages :**

Ce sont des procédés destructifs. Ces techniques éprouvées sont d'une grande fiabilité avec des rendements significatifs et adaptées pour les sols hétérogènes (peu d'interférence avec le résultat final) et même les sols limoneux et argileux.

Ils induisent une amélioration des qualités physiques des sols, notamment du taux de matière organique.

➤ **Inconvénients :**

La température doit être comprise entre 15 et 35°C et le pH compris entre 4,5 et 8,8. De faibles températures diminuent considérablement l'efficacité du traitement. Les concentrations élevées peuvent être toxiques pour les microorganismes et peuvent rallonger les temps de traitement voire nuire au procédé.

c. Thermiques

Dans ce cas, la chaleur est utilisée de manière à neutraliser le polluant (par exemple, par incinération), de l'isoler (désorption thermique, thermolyse, etc.), ou de la rendre inerte (p. ex. vitrification).

➤ **Avantages :**

Ces techniques éprouvées, d'une grande fiabilité avec des résultats significatifs, permettent de détruire les polluants. Elles sont efficaces même pour des sols argileux et hétérogènes et permettent de traiter les sols fortement pollués ; les teneurs en composés organiques pouvant être de l'ordre de plusieurs pourcents. En outre ; ces techniques sont rapides, permettant d'atteindre des taux de dépollution très importants,

➤ **Inconvénients :**

Ce sont des techniques très énergivores des plus onéreuses en particulier dans le cas de traitement hors site nécessitant le transport du sol.

d. Chimiques

Ils mettent en jeu un réactif pour dégrader ou extraire la pollution. Il s'agit par exemple d'oxydation, de réduction, de lavage par solvants ou tensioactifs.

Parmi les oxydants usuels, nous pouvons citer le permanganate de potassium (KMnO_4), l'ozone (O_3), le persulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) et peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Dans le cadre de ce travail nous nous sommes intéressés au peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) (**Colombano et al., 2010**).

➤ **Avantages :**

Ces procédés permettent de traiter une grande quantité de polluants notamment des produits considérés comme récalcitrants et peuvent être adaptés à des granulométries différentes. Ils peuvent être avantageux des points de vue économique et rendements opératoires comparés à d'autres procédés.

➤ **Inconvénients :**

Le traitement avec des sols très argileux peut être problématique du point de vue de la désorption notamment les composés très hydrophobes et de la séparation des particules fines et de la solution extractante.

Plusieurs techniques de traitement chimiques ont été développées. Parmi elles, un intérêt particulier a porté sur les procédés d'oxydation avancée (POAs).

Les POAs sont utilisés lorsque les techniques d'oxydation conventionnelle chimique et biologique sont insuffisantes pour atteindre l'objectif recherché, lorsque la cinétique du procédé est lente ou lorsque les polluants sont réfractaires aux procédés d'oxydation conventionnelle et/ou que leur oxydation conduit à la formation d'intermédiaires stables et plus toxiques que la molécule initiale.

Les POAs 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 (**Golich et Bahnemann, 1997**).

2.2. Procédés d'oxydation avancée

Dans l'intention de développer des techniques de traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées aux composés organiques réfractaires ou toxiques, les procédés d'oxydation avancée ont vu le jour dès les années 1970. Les POAs ont été proposés pour réduire la DCO, la toxicité et l'amélioration de la biodégradabilité des effluents par la modification de la structure des molécules organiques, en vue d'un traitement biologique par la suite (**Chen et al., 2007**) ou leur minéralisation totale (**Guivarch, 2004**). Durant ces dernières décennies, de nombreux procédés d'oxydation avancée ont été étudiés, tant sur le plan de la recherche fondamentale (études des mécanismes réactionnels et études cinétiques), que de la recherche appliquée (études pilotes, évaluation technico-économique) (**Gallard et al., 1999 ; Haddou, 2010**). La Figure (2.2) illustre l'accroissement du nombre de travaux de recherche sur les POAs.

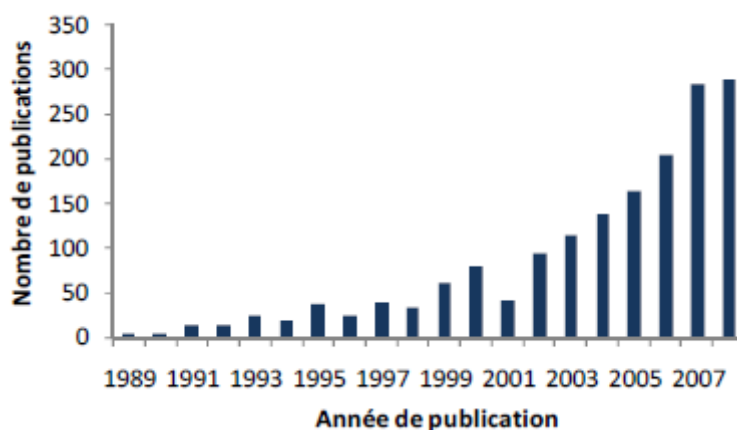


Figure 2.2: Nombre de travaux publiés sur les POAs depuis 1989. (**Haddou, 2010**)

Les POAs regroupent les procédés d'oxydation chimique en phase homogène (tels $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$), les procédés photo-catalytiques en phase homogène et/ou hétérogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV et $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$; TiO_2/UV), les procédés d'oxydation sono-chimique et les procédés d'oxydation électrochimique. Le tableau 2.2 résume les différents POAs selon qu'ils soient photochimiques ou non.

Tableau 2.2 : Différents procédés d'oxydation avancée (Djerada et al., 2017).

POA photochimiques	POA non photochimiques
UV / H_2O_2 photolyse UV / $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ photo-peroxonation Photo-Fenton Photocatalyse hétérogène Sonophotocatalyse Photolyse de l'eau	Peroxonation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) Procédés Fenton Modifiés Sonochimie Radiolyse Electro-Fenton Oxydation électrochimique

Ces procédés ont été utilisés comme des alternatives prometteuses pour le traitement des sols contaminés par des substances hautement toxiques et récalcitrantes (Chiew et al., 2011). Ils ont l'avantage d'être :

- Effectifs pour éliminer les composés organiques résistants et les composés inorganiques (Zhou et Smith., 2001) ;
- Capables de minéraliser complètement les contaminants organiques (Badawy et al., 2006 ; Zhou et Smith, 2001) ;
- Moins sensibles à la présence des toxiques (Zhou et Smith, 2001) ;
- Générateurs de sous-produits peu dangereux (Zhou et Smith, 2001) ;
- Non sélectifs aux polluants avec une vitesse réactionnelle très élevée (Chen et al., 2007).

Le principe commun de ces procédés est de générer dans le milieu des entités appelées radicaux libres très réactifs. Ces entités sont (Sifoun, 2008) :

- Le radical hydroxyle HO^\cdot , le plus réactif ;
- L'ion radical superoxyde $\text{O}_2^{\cdot-}$ assez réactif ;
- L'ion ozonide $\text{O}_3^{\cdot-}$ peu réactif ;
- Le radical hydroperoxyde HO_2^\cdot inerte ;
- Le radical HO_3^\cdot inerte.

2.2.1. Radicaux libres

La production de ces radicaux libres (qui sont des oxydants secondaires) dans le milieu réactionnel se fait par l'activation d'un oxydant primaire disponible (à titre d'exemple O_3 , H_2O_2) (Sifoun, 2008). Dans la plupart des cas, l'espèce réactive formée à température ambiante est le radical hydroxyle (OH^\cdot), une molécule avec un électron non apparié (célibataire) sur son orbitale externe.

Contrairement aux ions, les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente (Zaviska, 2009). Cette caractéristique leur confère un caractère fortement polaire et, par voie de conséquence et une très grande réactivité vis-à-vis de nombreux composés organiques (aromatiques et aliphatiques), inorganiques et bactériens (Zaviska, 2009). Les radicaux hydroxyles sont, de ce fait susceptible d'être utilisés dans le traitement des sols pollués au vu de leurs différentes caractéristiques (Fig. 6).

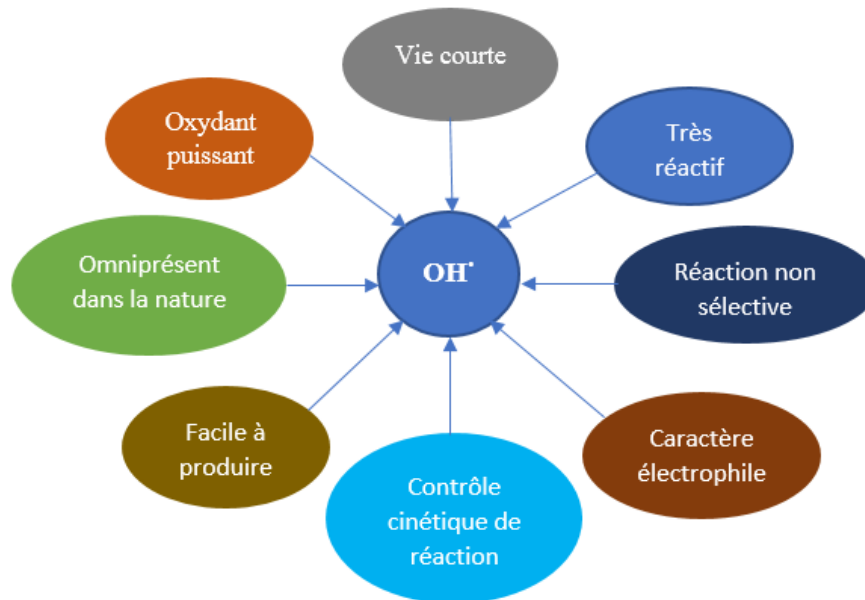


Figure 2.3 : Principales Caractéristiques du radical OH^\bullet (Djerada et al, 2017).

Ils répondent à un ensemble de critères d'exigences pour le traitement des sols pollués (Djerada et al, 2017), tels :

- Ne pas induire de pollution secondaire ;
- Ne pas être toxique pour le milieu aquatique ;
- Ne pas être corrosifs pour les équipements ;
- Être plus rentable possible ;
- Être relativement simples à générer et à manipuler.

Leur potentiel normal d'oxydoréduction est très élevé comparé ceux d'autres oxydant tel qu'illustré dans le **tableau 2.3**.

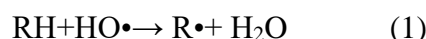
Tableau 2.3: Potentiel d'oxydation pour certains oxydants (Chiew et al., 2011).

Agent oxydant	Potentiel d'oxydation (V)
Radical hydroxyl (OH•)	2.80
Ozone (O3)	2.07
S ₂ O ₈ ²⁻	2.01
O ₂	1.23
Radical peroxyde (•OOH)	1.70
Permanganate (KMnO ₄)	1.67
Chlore	1.36
Brome	1.09
Iode	0.54

2.2.2 Mécanismes de dégradation

Les radicaux HO• réagissent sur le substrat selon 3 types de mécanisme (Guivarch, 2004) :

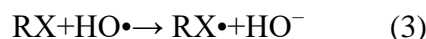
1. Abstraction d'atome d'hydrogène : c'est la formation d'un radical organique et une molécule d'eau par abstraction d'atome d'hydrogène sur des chaînes hydrocarbonées saturées



2. Addition électrophile : les radicaux HO• attaquent les régions de forte densité électronique et s'additionnent sur les liaisons insaturées des composés aromatiques, des alcènes et des alkyles pour former des radicaux libres.

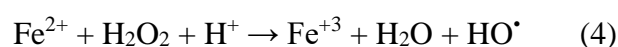


3. Transfert électronique : ce mécanisme n'a d'intérêt que lorsque l'abstraction d'hydrogène et l'addition électrophile sont inhibées par de multiples substitutions d'halogène ou un encombrement stérique. Donc, il y a formation des ions de très grande valence ou formation d'un atome ou radical libre si l'ion mono-négatif est oxydé.



2.3. Traitement Fenton

Le couplage H₂O₂/Fe²⁺ représente le système d'oxydation avancée le plus connu et le moins complexe à mettre en œuvre. Cette combinaison, peroxyde d'hydrogène et fer ferreux nommé Réactif de Fenton (RF), génère un oxydant, le radical hydroxyle OH•, efficace pour dégrader pour une grande variété de substrats organiques, notamment, des alcools, éthers, colorants, phénols, pesticides et aromatiques polycycliques (Guivarch, 2004) suivant la réaction de Fenton :



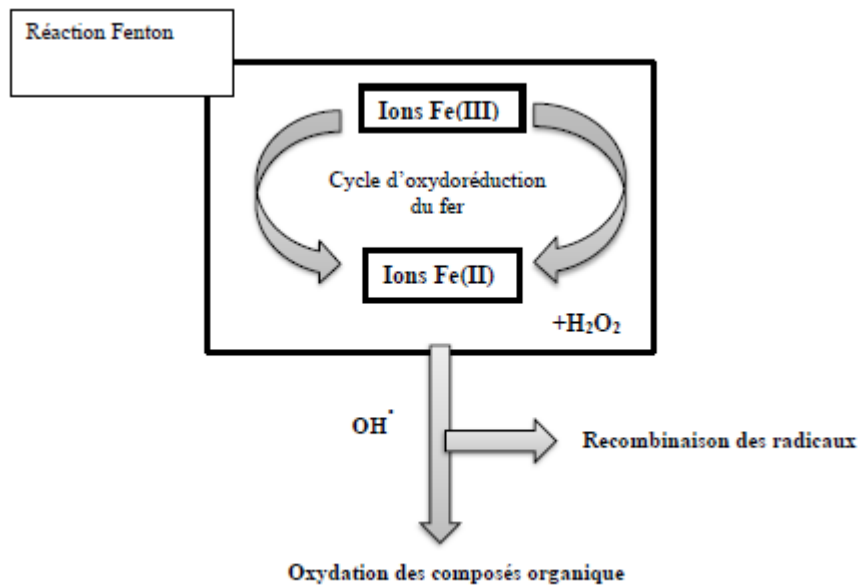


Figure 2.4: Oxydation de composés organiques par réaction Fenton (Venny et al., 2012).

2.3.1. Avantages de réactif de fenton

En plus de la génération des radicaux HO•, les avantages majeurs du réactif Fenton (peroxyde d'hydrogène et sels de fer) sont (Chen et al., 2007) :

- non toxiques ne présentant aucun danger pour l'utilisateur et l'environnement, disponibles et bon marché ;
- absence de limitation de transfert de masse dû à l'homogénéité de la réaction catalytique ;
- ne nécessite pas d'ajout d'énergie pour entraîner la catalyse ;
- le processus est technologiquement simple ;
- le fer peut être utilisé comme coagulant après ajustement du pH pour éliminer une fraction de polluants (Benatti et al., 2006) ;
- les réactifs sont faciles à manipuler ;
- ne nécessite pas un matériel spécifique.

2.3.2. Différents traitements Fenton

En général, les réactions de Fenton peuvent être catalysées de façon homogène (Fenton conventionnel et Fenton modifié) ou hétérogène catalysée (Fenton-like).

a. Fenton conventionnel (FC)

Le Fenton conventionnel se fait dans un milieu très acide, le pH optimal se situant entre 2 et 3. La libération des radicaux hydroxyles est très prononcée à pH acide produit des impacts négatifs sur les propriétés et la qualité du sol et est incompatible avec la végétalisation ou la biodégradation subséquente. C'est pourquoi plusieurs chercheurs se sont intéressés au

développement du procédé Fenton à des pH modérés ou dans le domaine de la neutralité communément appelé Fenton modifié.

b. Fenton modifié (FM)

Les traitements par Fenton modifié sont basés sur une réaction entre le peroxyde d'hydrogène et les ions Fe^{2+} , (Eq 5).



Dans les traitements de Fenton (MF) modifiés, des agents de chélation (AC) est ajouté pour prévenir les précipitations de fer à des régimes de pH de 5 – 7 en formant des complexes avec le catalyseur de fer et en minimisant les pertes non spécifiques de fer soluble (**Kang et Hua, 2005**).

Par exemple, **Nam et al., (2001)** ont décrit l'addition d'un AC dans un système conventionnel pour le maintien du pH à 6,0-6,5 dans le système. La dégradation des contaminants et la génération de radicaux libres sans ajustement acide en utilisant l'oxydation FM, qui est plus pratique dans le cas de traitement in situ, ont également été suggérées par (**Kanko et al. 2002**).

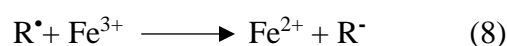
Les radicaux hydroxyles peuvent oxyder les composés organiques par abstraction d'atomes d'hydrogène sur des chaînes hydrocarbonées saturées, sur lesquelles des sites radicalaires sont créés et où l'oxygène pourra ensuite attaquer. Ce processus mène à la rupture homolytique d'une liaison (Eq 6).



Ces radicaux organiques peuvent encore réagir avec le peroxyde pour générer plus de radicaux OH^\bullet (Eq 7).



Les ions Fe^{3+} peuvent réagir également avec les radicaux organiques R^\bullet pour donner des composés moins toxiques (Eq 8).

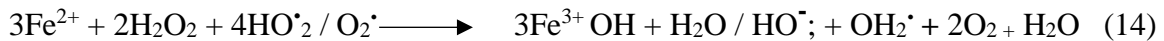
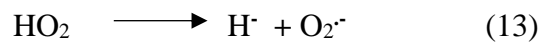
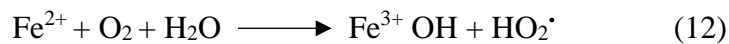
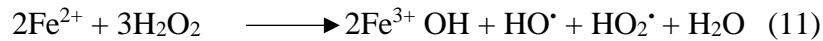
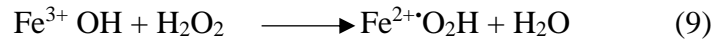


c. Fenton-like (FL)

Toute réaction de Fenton qui n'utilise pas de catalyseur homogène Fe^{2+} dissoute est définie comme étant une réaction de Fenton-like. La réaction de Fenton-like peut être catalysée par des catalyseurs hétérogènes à des pH au voisinage de la neutralité et parfois à des pH plus élevés. Les catalyseurs utilisés à cet effet sont, hormis le fer ferrique Fe^{3+} , les oxydes de fer natifs ou ajoutés ou certains métaux de transition (**Chiew et al., 2011**).

À ce jour, l'étude de l'oxydation FL dans le cas de sols contaminés par les HAP est limitée à l'utilisation de fer natif comme catalyseur. Les oxydes de fer présents dans la matrice du sol telle que le goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$), l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), la magnétite (Fe_3O_4) et la ferrihydrite ($\alpha\text{-Fe}_{10}\text{O}_{15}9\text{H}_2\text{O}$) sont tous capables de catalyser le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) (**Tyre et al., 1991**).

Beaucoup d'études de décontamination par FL ont été réalisées en utilisant le fer naturellement présent dans la fraction minérale de la matrice sol (Rivas, 2006). En présence de H₂O₂, le fer endogène subit sur les surfaces internes de la structure du sol un cycle redox pour produire les radicaux OH. Ces réactions comme illustré ci-dessous diffèrent des réactions Fenton :



L'introduction du H₂O₂ conduit à la formation d'un complexe de surface entre H₂O₂ et les oxydes de fer suivi d'un transfert d'électron à l'intérieur du complexe pour donner du Fe²⁺ et le radical HO₂[·] (Chiew et al., 2011).

Cette dissociation du complexe se poursuit du fait de la haute réactivité du radical HO₂[·]. Les espèces réductrices ainsi générées réduiront les contaminants tels les HAPs (Chiew et al., 2011 ; Kanel et al., 2003 ; Watts et al., 2002).

La réduction et l'élimination continue des polluants en phase aqueuse génère une augmentation du gradient de concentration en faveur de la désorption et de l'accessibilité des polluants aux produits de la réaction FL (Chiew et al., 2011).

Toutefois, l'oxydation FL des contaminants est susceptible d'être limitée par des réactions intrinsèques secondaires de H₂O₂ sur les surfaces d'oxydes (Chiew et al., 2011 ; Lin et Erwann, 1998 ; Valentine et Wang, 1998).

2.3.3. Réactifs Fenton

a. Peroxyde d'hydrogène (H₂O₂)

La teneur en peroxyde d'hydrogène affecte l'efficacité d'oxydation Fenton des polluants organiques indépendamment du système réactionnel homogène ou hétérogène (Zheng, 2012). Elle dépend de la nature et la concentration du substrat, mais également de la teneur en matière organique, du pH, des autres composés sujets à la réduction, ... En général, il existe une plage de concentrations optimales pour le H₂O₂ en dessous desquelles une réduction de la cinétique de réaction est observée. Pour des teneurs supérieures, les radicaux hydroxyles réagissent préférentiellement avec H₂O₂ plutôt qu'avec le polluant (Gernjak et al., 2006).

Pignatello (1992) indique qu'en présence d'un excès de H_2O_2 , le taux et la vitesse de minéralisation des polluants organiques sont indépendants de l'état d'oxydation du fer, ce dernier étant très rapidement oxydé.

Kulik et al., (2006) ont trouvé une élimination plus importante des HAPs dans le sable pour des doses d'oxydant plus faibles (ozone, peroxyde d'hydrogène).

Il est bien établi que l'addition séquentielle de peroxyde d'hydrogène est plus efficace que l'addition intégrale de peroxyde d'hydrogène dans la remédiation du sol (**Lu et al., 2010**). En effet, l'addition séquentielle du H_2O_2 augmente le rendement d'élimination des TPHs de 80% comparée à celle en une seule prise (**Guitoun 2017**).

b. Fer

La cinétique d'oxydation est affectée par le mode de catalyse (homogène ou hétérogène) et les espèces de fer bivalent, trivalent ou zéro valent. En phase homogène, le fer peut être ajouté sous forme Fe(II) ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), Fe (III) ($Fe(SO_4)_3$, $Fe(NO_3)_3$) ou sous forme de Fe^0 . Les deux premières formes ont donné de bons résultats en termes de réduction du COT (**Kusic et al., 2006**). En phase hétérogène, le Fe(III) peut être supporté sur des résines (**Liou et al., 2005**).

Palmroth et al. (2006b) ont montré que le fer endogène pouvait soutenir le prétraitement de Fenton-like sur le sol sans addition de fer.

De la même façon que le H_2O_2 , le fer en excès peut réduire l'efficacité du traitement en réagissant avec les radicaux hydroxyles formés.

c. Agent de chélate

L'application de la réaction de Fenton à pH neutre est rendue possible par l'utilisation d'agents de chélation qui maintiennent une concentration adéquate de métaux de transition dissous et d'extraire la teneur en métaux du sol utilisé comme catalyseur dans le processus de Fenton-like (**Vicente et al., 2011**). Différents agents de chélation ont été testés, tels que l'acide tétra acétique de l'éthylène diamine (EDTA), l'acide nitrilotriacétique (NTA), l'acide N-(2-hydroxyéthyle)iminodiacétique (HEIDA), l'acide citrique, les acides oxaliques.

Parmi eux, l'EDTA s'est avéré être un agent très efficace (**Zingaretti et al. 2018**). Largement utilisé, l'EDTA est capable, hormis prévenir la précipitation du fer, d'activer le dioxygène et de produire du H_2O_2 dans un système $Fe^{2+}/EDTA$ (**Zhou et al., 2009**).

2.4. Traitements biologiques

Les techniques biologiques de traitement des sols sont nombreuses et présentent beaucoup d'avantages. Elles peuvent être mises en œuvre seules ou combinées à d'autres procédés physiques, chimiques ou thermiques. Parmi elles, il est possible de mentionner le bioréacteur type boues activées, le compostage, le landfarming, le biopile, la phytoremédiation, le bioventing, ... (**Tableau 2.1**).

Les biopiles ont été développées et sont comptées parmi les technologies de traitement des sols les plus performantes. (**Jorgensen et al., 2000**).

La technique de traitement des sols par biopile (ou biotertre) consiste à amonceler les sols excavés en utilisant parfois des agents structurants tels des copeaux de bois, les humidifier, les amender et les aérer. Cette technique permet de mettre en place les conditions idéales de

température, taux d'humidité, nutriments, oxygène, pH, ... (Colombano, 2010 Agouillal, 2011) pour accélérer la biodégradation des contaminants.

L'installation peut se situer sur le site même ou dans un centre spécialisé.

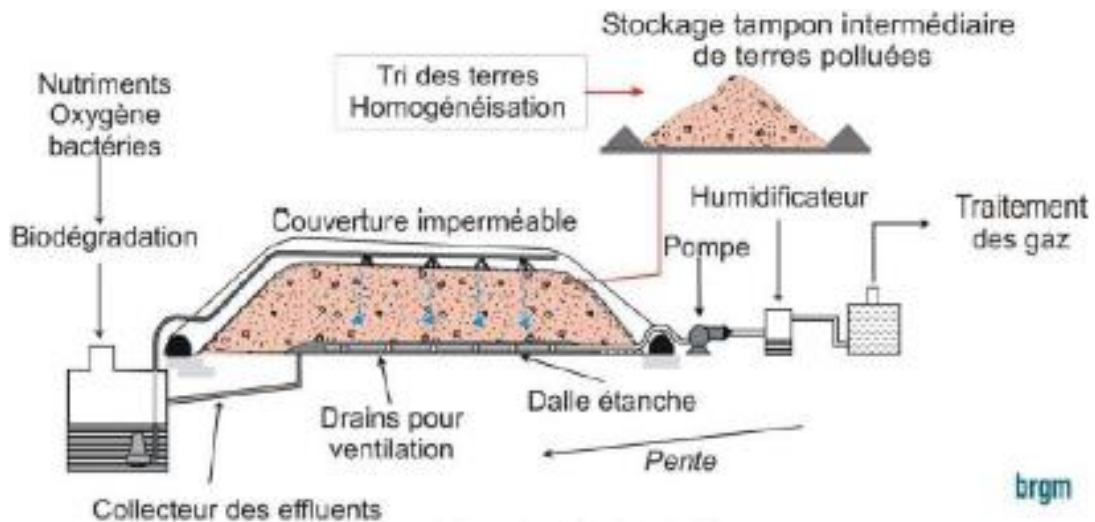


Figure 2.5 : Technique de traitement par biopile (Colombano, 2010)

Dans tous les cas, ces techniques font appel à :

- La biostimulation des micro-organismes lorsque la biodégradation des hydrocarbures dans le sol est limitée par, à titre d'exemple, les teneurs intrinsèques en nutriments, en humidité et en oxygène, le pH, la température, mais également les propriétés du sol et du substrat (Atagana, 2008 ; Al Sulaimani, 2010 ; Bundy et al., 2002) mais ne nécessite pas l'adjonction de microorganismes ;
- La bioaugmentation qui consiste à introduire des micro-organismes dans le milieu lorsque les micro-organismes du sol autochtones ne sont pas en nombre suffisant ou ils ne sont pas capables de dégrader le substrat en présence (Zawierucha et al., 2011). Les espèces microbiennes ont des capacités et des préférences enzymatiques différentes pour la dégradation du pétrole composé. Certains micro-organismes dégradent alcanes linéaires, ramifiés ou cycliques. D'autres préfèrent les mono-ou polynucléaires aromatiques, et d'autres dégradent conjointement alcanes et aromatiques Adams (2015).
- La biostimulation et la bioaugmentation pour assurer les conditions optimales de développement et de croissance microbienne et atteindre des taux de dégradation plus élevés à l'aide de micro-organismes dégradeurs.

Bento et al (2004), ont mis en évidence une réduction de 63-84% de la fraction légère (C_{12} - C_{23}) à l'aide d'un consortium microbien et de 72% dans la fraction légère à l'aide d'un traitement combiné (biostimulation et bioaugmentation).

Abdulsalam et al. (2011) ont atteint, dans des réacteurs aérobies de lit fixe, un taux de dégradation de 75% dans le cas de la biostimulation - bioaugmentation par opposition à 66% et 50% par bioaugmentation et atténuation naturelle respectivement.

Adams (2015) a démontré la faisabilité d'utiliser des microorganismes et des nutriments pour la biorestauration pour traiter des sols contaminés par de l'huile à moteur usé.

2.5. Paramètres contrôlant la biodégradation

Un certain nombre de facteurs limitatifs ont été reconnus pour influencer sur la biodégradation des hydrocarbures pétroliers :

2.5.1. Structure et nature du sol

Les procédés de traitement s'appliquent à une grande variété de sol. Pour cela, il est important connaître la structure et la nature de sol. **Nam et al. (2003)** ont observé que les agrégats de sols réduisaient la biodégradation.

2.5.2. Nature des hydrocarbures

Les hydrocarbures pétroliers diffèrent par leur susceptibilité aux attaques microbiennes. Ainsi, la vitesse de biodégradation est plus élevée pour les hydrocarbures saturés, viennent ensuite les aromatiques légères, les aromatiques à haut poids moléculaire et les composés polaires ayant la vitesse de dégradation la plus faible (**Soltani, 2004**).

2.5.3. Nutriments

Les nutriments sont des ingrédients très importants pour la biodégradation des hydrocarbures en particulier l'azote, le phosphore et, dans certains cas, le fer (**Cooney, 1984**).

Les sols contaminés par le pétrole sont souvent limités en nutriments en raison de l'apport excessif en carbone du combustible sans apport important en nutriments. L'azote et le phosphore sont souvent identifiés comme les facteurs limitatifs de la biodégradation dans les sols. (**Timothy, 2001**).

Xu et al. (1995) ont constaté que les sols contaminés par les carburants pétroliers ont tendance à perdre de l'azote à des taux plus rapides que les sols non contaminés, principalement en raison de la dénitrification.

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

2.5.4. Température

La température affecte la solubilité des hydrocarbures. Bien que la biodégradation des hydrocarbures puisse se produire sur un large éventail de températures, le taux de biodégradation diminue généralement avec la température. Les taux de dégradation les plus élevés se situent généralement entre 30 et 40°C dans les milieux du sol (**Das, 2010**).

2.5.5. pH

La valeur du pH intracellulaire, nécessaire pour la croissance optimale des microorganismes, se situe entre 6,5 et 7,5. **Dibble et Bartha (1979)** ont mis en évidence que la

dégradation des hydrocarbures est maximale pour des pH compris entre 7,5 et 7,8 et est inhibée pour des valeurs inférieures (Arrar, 2007).

2.5.6. Humidité (Hu)

La teneur en eau est l'un des facteurs les plus importants pour la dégradation, puisque l'eau constitue 80 à 90% du poids dans la composition moléculaire des cellules bactériennes et est le principal nutriment (Nyer, 2001). De manière générale, l'eau dans les sols doit être présente en quantité suffisante pour permettre l'activité microbienne et la diffusion de l'oxygène (Berthelin al., 1994). En quantité trop importante, c'est le développement de communautés bactériennes réductrices qui est favorisé.

2.5.7. Bactéries dégradant les hydrocarbures

Le sol comprend des bactéries, des champignons, des protozoaires, des algues et des virus (Soltani, 2004). Une grande diversité de bactéries et champignons peut dégrader les polluants organiques dans le sol, tels que les hydrocarbures et leurs produits de dégradation. Parmi les bactéries capables de dégrader les hydrocarbures, on retrouve aussi bien des bactéries Gram négatives que des bactéries Gram positives (Técher, 2011).

2.6. Procédés combinés (Fenton et biologique)

Compte tenu des difficultés pour remédier les sols hautement contaminés, des coûts élevés pour réduire la contamination des sols à un faible niveau et des effets de certains réactifs et/ou de métabolites inhibiteurs sur l'activité de dégradation microbienne, les systèmes de traitement combiné peuvent être nécessaire (Lu et al., 2010).

Aussi, pour palier aux problèmes des performances des procédés biologiques d'une part, qui pour la plupart ne sont pas efficaces dans le cas des composés persistants ou hautement toxiques (Neyens et al, 2003 ; Mariusz et al., 2009), ou encore ne sont pas économiquement intéressantes, leur niveau d'efficacité n'étant pas encore au point et d'autre part, l'inconvénient des effets chimiques de la réaction de Fenton, des procédés combinés d'oxydation Fenton et biologique ont été développés.

Ces derniers traitements, pour l'assainissement des sols contaminés, montrent de meilleures performances et efficacité de traitement comparée à chacune des méthodes utilisées seule.

L'élimination des hydrocarbures pétroliers totaux (TPHs) du sol par oxydation Fenton modifiée, en utilisant Fe (III) chélaté avec de l'acide nitrilotriacétique dans un rapport molaire de 1 : 1, et biostimulation était de 88,9% contre 55,1% dans le traitement biologique seul (Gong, 2012). La quantité et l'activité des microorganismes indigènes a augmenté dans les processus de Fenton, donc le taux d'élimination des TPHs après traitement de la méthode combinée était évidemment supérieur à celui par biostimulation et Fenton seul.

Surabhi et al. (2013) ont utilisé le *Fusarium solani*, champignon présent naturellement dans le sol contaminé par le pétrole, pour la restauration du sol contaminé par les hydrocarbures. Les résultats du traitement combiné chimique-biologique (bioaugmentation) a montré un taux de dégradation hydrocarbures de 75% tandis que le traitement biologique seul après un mois

d'incubation a donné un taux de dégradation de 61%. Le traitement Fenton a donné seulement 34% et 57% de conversion respectivement un après 5 et 10 jours (**Surabhi et al., 2013**).

Une étude de traitement combiné de Fenton-microbien réalisée par **Palmroth et al. (2006) (Surabhi et al.2013)** pour la réhabilitation d'un sol contaminé par l'huile de créosote pourrait atteindre 43 à 59% d'enlèvement des HAPs alors que l'incubation seule ne donne que 22 à 30% de dégradation.

Lu et al (2010) ont étudié la combinaison d'un prétraitement de type Fenton (addition de H_2O_2 séquentielle, rapport molaire optimal $H_2O_2/Fe^{3+} = 300/1$) avec la biodégradation pour améliorer l'élimination des contaminants résiduels après compostage d'un sol hautement contaminé par le pétrole. À la fin du traitement de type Fenton, les matières organiques extractibles au dichlorométhane (TEO) ont diminué de 32,7%, et la toxicité du sol a été grandement réduite dans le processus de pré-oxydation avec une perte significative du nombre de micro-organismes du sol. Le traitement biologique subséquent a permis une élimination de 50,6% de TEO ont été détruits

Nam et al. (2001) ont utilisé le traitement combiné de la réaction de Fenton modifiée et de la biodégradation pour dégrader les HAP dans le sol d'une usine de gaz manufacturé, et plus de 70% des HAP ont été dégradés (**Lu et al., 2010**).

Au cours d'un traitement couplé abiotique-biotique du sol contaminé par le Trinitrotoluène (TNT). La minéralisation de TNT dans le sol est passée de 12% à 73%, comparativement au traitement abiotique (**Lu et al., 2010**).

Palmroth et al. (2006b) ont expérimenté le prétraitement de Fenton-like sur le sol sans addition de fer et ont observé l'enlèvement accru de HAP a été dans le traitement intégré de Fenton-biologique.

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

Pradhan et al. (1997) ont indiqué que le traitement biologique – Fenton-biologique effectué à l'échelle pilote était de 70% plus efficace que la biorestauration conventionnelle. Cette méthode intégrée a également réduit le niveau de toxicité dans le sol d'environ 50 fois (**Lu. M et al., 2010**).

D'autre part, **Brown (1997)** a indiqué que 84% de la destruction des HAP cancérigènes à l'échelle pilote de traitement biologique – chimique – biologique pourrait être atteinte. L'augmentation du temps de contact a amélioré l'efficacité de dégradation des HAPs dans la première étape biologique et la deuxième étape d'oxydation de Fenton, qui suggère que le troisième traitement biologique n'était pas nécessaire (**Lu. M et al., 2010**).

Kulik et al. (2006) a également montré que le traitement chimique et biologique combiné était plus efficace dans l'élimination des HAP dans les sols contaminés par la créosote que l'un ou l'autre seul. Ils ont également mis en évidence que la libération d'oxygène pendant

la décomposition du peroxyde d'hydrogène dans le sol pourrait stimuler l'activité biologique aérobie.

L'application d'un traitement de pré-oxydation Fenton-like de 24 heures et de biodégradation pour l'assainissement du sable contaminé par la créosote a montré une remarquable élimination globale des HAPs. En effet, l'oxydation par le peroxyde d'hydrogène avec et sans ions ferreux supplémentaires ($H_2O_2/sable = 0.043/1$ dans les deux cas) et les 8 semaines subséquentes d'incubation ont entraîné une dégradation des HAP de 94 et de 85,5%, respectivement. Le traitement biologique génère 20,5 et 16,5% de dégradation additionnelle des HAPs pour le sable pré-traité au peroxyde d'hydrogène, avec et sans supplément de catalyseur, respectivement). De plus, la pré-oxydation des HAP conduit à des produits d'oxydation plus solubles dans l'eau et facilement accessibles aux micro-organismes (**Kulik et al. 2006**).

Plusieurs autres études ont également démontré que la dégradation totale des HAPs par les micro-organismes a été améliorée après la pré-oxydation du sol contaminé par la production d'intermédiaires, qui avaient une meilleure biodisponibilité que les composés initiaux (**Hosomi, 2001 ; Kulik et al. 2006**).

Manzano et al, (2004) ont adopté l'oxydation Fenton modifié (FM) suivie par biodégradation aérobie dans le but de la minéralisation des PCB. Le prétraitement FM n'a pas entraîné la minéralisation des PCB mais a généré une série de produits solubles dans le surnageant. Après 15 jours, la biodégradation aérobie subséquente produit 72 % des produits minéralisés générés à partir de processus Fenton.

Valderrama et al. (2009) ont indiqué que l'efficacité du traitement Fenton-biologique dépendait de l'étape de pré-oxydation. Le rapport optimal de H_2O_2/Fe pour le processus combiné de 20/1 avec un excès de H_2O_2 réduit l'efficacité du traitement biologique. Cela suggère que la pré-oxydation chimique plus agressive ne favorise pas le traitement biologique subséquent.

Valderrama et al, (2009) ont montré que l'efficacité de biodégradation était influencée par l'hydrophobicité des HAPs. Les HAPs tricycliques étaient plus sensibles au traitement, tandis que les HAPs de haut poids moléculaire ont été éliminés de manière moins efficace. Le traitement combiné a entraîné une élimination maximale HAP 75% avec 30 % d'augmentation due à la biodégradation.

Partie 2

Étude expérimentale

Chapitre 3

Matériel et méthodes

Cette partie est consacrée à la description du matériel et des méthodes utilisées pour la détermination des paramètres de suivi du traitement d'un sol pollué par les hydrocarbures pétroliers, ainsi que les méthodes utilisées d'analyses pour la caractérisation du sol à traiter.

3.1. Dispositif expérimental :

Le dispositif expérimental, à l'échelle laboratoire est composé essentiellement des quatre microcosmes d'une capacité de 1L et deux autres de capacité de 250ml, contenant respectivement 600g et 150g de sol pollué par des hydrocarbures à traiter. Ces microcosmes sont fermés et recouverts du papier aluminium pour éviter tout contact avec la lumière et par conséquent la photo-oxydation. Après introduction de tous les réactifs pour le traitement du sol par le couplage entre le fenton-like et le traitement biologique, les réacteurs sont disposés sur un agitateur (WiseShake SHO-2D) durant 03 jours pour assurer une meilleure homogénéisation du mélange réactionnel. Des prélèvements sont effectués toutes les 24 heures pour le suivi des paramètres de pH, des hydrocarbures pétroliers totaux (TPH) et humidité (Hu) durant les premiers 03 jours. Et ensuite placés les quatre microcosmes de 1L dans un bain marie à 27°C et faire des prélèvements pour chaque semaine durant deux mois pour le suivi des paramètres de pH, des hydrocarbures pétroliers totaux (TPH), d'humidité (Hu), des nutriments, et la biomasse, et laisser les deux autres atténuations naturelles.

3.2. Etude du sol

Le sol étudié provient d'un prélèvement effectué en 2012 à l'école nationale polytechnique d'Alger, selon la norme AFNORX31100 à une profondeur de 20 cm. Le sol tamisé avec un tamis de 0,8 mm d'ouverture a été pollué par du gasoil usé au niveau du Laboratoire des Sciences et Techniques de l'environnement (LSTE) du département Génie de l'environnement. Le sol a été conservé à une température de 4°C jusqu'à son utilisation.

3.3. Caractéristiques physico-chimiques du sol

3.3.1. pH

Le pH du sol est déterminé selon la norme (NF ISO 10 390) comme suit : 5g de sol sont mélangé avec 50 ml d'eau distillée. On agite le mélange pendant quelques minutes, puis on le laisse reposer 2 heures. La lecture est effectuée à l'aide d'un pH-mètre.

3.3.2. Humidité

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

L'humidité résiduelle (Hu) exprimée en pourcentage de l'échantillon du sol est égale à :

$$\text{Hu (\%)} = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100 \quad (\text{eq 1})$$

Avec :

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

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

Hu : taux d'humidité (%).

3.3.3. Nutriments

Les méthodes de dosage des nutriments sont effectuées après leur extraction de la matrice du sol en mélangeant (annexe 2).

3.3.4. Nitrites

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

3.3.5. Nitrates

Selon la norme (NF T 90 102), les nitrates sont transformés en dérivés nitrophenol-sulfoniques colorés au moyen d'acidesulfophénique (méthode de réactif sulfophénique) (annexe 2).

3.3.6. Azote ammoniacal

Selon la norme (NF 90-015), l'azote ammoniacal est dosé par le réactif de Nessler. En présence d'hydroxyde de potassium ou de sodium, il se produit une réaction entre les ions NH_4^+ et le réactif de Nessler (iodo-mercurate de potassium alcalin) avec formation d'un composé de coloration variant du rouge au brun. L'ajout dans le milieu réactionnel de tartrate double de potassium et de sodium a pour rôle d'éviter la formation d'un trouble dû à l'interférence du calcium et du magnésium présents dans la solution du sol (annexe 2).

3.3.7. Phosphore

Le phosphore est dosé selon la norme (NF EN 1189). Les ions orthophosphates en solution acide (H_2SO_4) et en présence d'ions molybdate d'ammonium et le tartrate double d'antimoine et de potassium, forment un complexe d'antimonylphosphomolybdate qui, après réduction par l'acide ascorbique, donne un complexe de molybdène fortement coloré en bleu susceptible d'un dosage colorimétrique à la longueur d'onde $\lambda = 800$ nm (annexe 2).

3.4. Caractéristiques bactériologiques du sol

3.4.1. Méthode de dilution

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

3.4.1.1. Préparation des échantillons

Un échantillon de 1g de sol est mis dans un tube contenant 10mL d'eau physiologique stérile et la suspension est agitée pendant une minute. A partir de cette suspension, on récupère la solution mère et à partir de cette dernière, on prépare une série de dilutions dans des tubes à essai stériles contenant 9 ml d'eau physiologique. Il s'agit de prélever 1mL de la solution mère à l'aide d'une micropipette stérile, que l'on transfère dans le premier tube d'eau physiologique pour obtenir une suspension diluée à 10^{-1} . 1ml est ensuite prélevé de ce premier tube pour être transféré dans un deuxième tube pour obtenir une suspension diluée à 10^{-2} , et ainsi de suite.

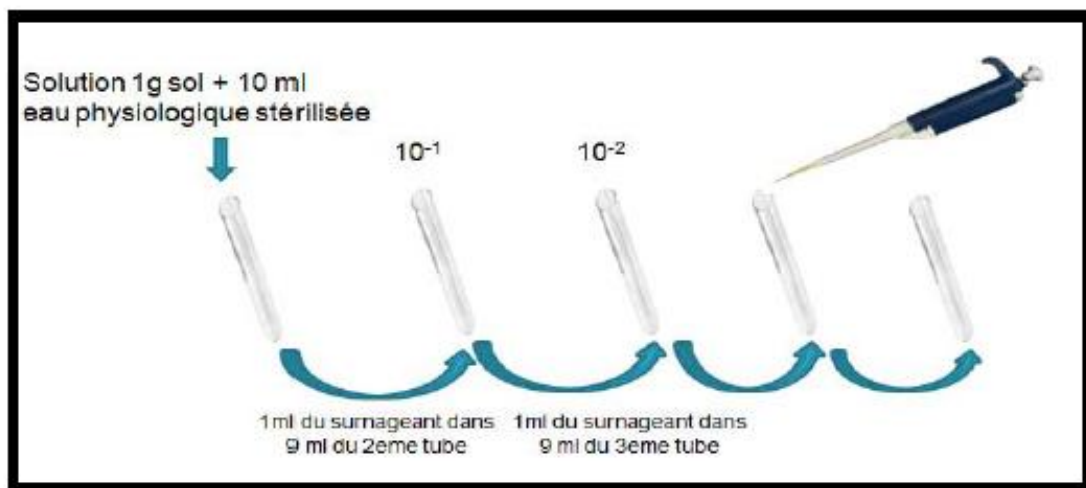


Figure : Dénombrement par ensemencement sur des boîtes pétri

3.4.1.2. Ensemencement sur boîtes de Pétri

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

3.5. Hydrocarbures du sol

L'extraction des hydrocarbures du sol a été réalisée dans un extracteur ultrason (Bioblock 88155) à une température de 40°C en utilisant du dichlorométhane par la méthode de bi-lavage. Le mélange (dichlorométhane + extrait) est filtré au préalable, la détermination des hydrocarbures totaux (TPH) du sol est réalisée par pesée de l'extrait recueilli après évaporation du solvant en utilisant un rotavapor (firmBuchiRotavapor R II) (annexe 3).

Chapitre 4

Résultats et discussion

L'objectif principal de ce travail est d'améliorer les performances de la remédiation d'un sol pollué par les hydrocarbures pétroliers. Dans ce cadre, nous avons choisi d'étudier l'influence du couplage d'un traitement chimique par oxydation Fenton-like, avec un traitement biologique par biostimulation, sur l'efficacité de l'élimination d'une ancienne pollution du sol par les hydrocarbures pétroliers.

A cet effet, plusieurs systèmes de traitement abiotiques et biotiques ont été utilisés (**tableau 4.1**).

600g de sol sont introduits dans les différents microcosmes (flacons d'une capacité de 1L). Les réactifs Fenton like sont mélangés au sol de telle sorte que la teneur initiale en eau égale 30% et le rapport molaire $H_2O_2/Fe/EDTA$ égale 15/4/4 pour les systèmes A, B et 20/1/1 pour A', B'. Ces rapports 15/4/4 et 20/1/1 sont les résultats d'essais préalables pour optimiser la réaction Fenton-like par méthode classique et statistique respectivement.

L'utilisation des systèmes abiotiques C et C', avec 150g de sol pollué introduits dans des Erlenmeyer de capacité de 250 mL dans les mêmes conditions d'essais que A et A' respectivement, s'est avérée nécessaire pour quantifier la contribution des microorganismes dans la dégradation des hydrocarbures du sol.

Tous les systèmes ont été recouverts avec du papier aluminium pour éviter les effets de la photo-oxydation à une température ambiante, sous une agitation de 150 tr/min durant les 72h et à un pH neutre.

Des prélèvements ont été effectués toutes les 24 heures pour le suivi des différents paramètres de pH, d'hydrocarbures pétroliers totaux (TPHs), de biomasse, d'humidité (Hu) et des nutriments durant les trois premiers jours, ensuite toutes les semaines durant deux mois pour le suivi de l'efficacité du traitement et l'évolution temporelle des paramètres précités.

Dans le cas des teneurs en humidité et en nutriments, leur détermination permettait le réajustement et le maintien de la teneur en eau du sol constante durant tout le traitement par addition d'eau ;

Le réajustement du réactif Fenton, par addition du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ;

Et le réajustement du rapport molaire C/N/P à 100/10/1, par addition de NH_4Cl pour l'azote et de KH_2PO_4 pour le phosphore, la 4^{ème} semaine de traitement.

Tableau 4.1 : Conditions opératoires et paramètres de mesure pour les différents essais.

Systèmes	Réaction	Réacteur	Conditions	Temps (jours)	Paramètre de mesure
Biotique	Oxydations chimique (Fenton-Like) Et Biologique (Biostimulation)	A	Sol 600g (C/N/P) molaire=100/10/1 Eau + Fer + EDTA + H ₂ O ₂ Humidité du sol= 30% (H ₂ O ₂ /Fe/EDTA) _{molaire} =15/4/4 Agitation (150tr/min) -T _{ambiante}	60	pH Humidité Microorganismes totaux Microorganisme dégradeurs Nutriments TPH
		B	Sol 600g (C/N/P) molaire=100/10/1 Eau + Fer + EDTA + H ₂ O ₂ Humidité du sol= 30% (H ₂ O ₂ /Fe/EDTA) _{molaire} =15/4/4 Agitation (150tr/min) - T _{ambiante} + Rajout de nutriments et H ₂ O ₂ durant 4ème semaine.		
		A'	Sol 600g (C/N/P) molaire=100/10/1 Eau + EDTA + H ₂ O ₂ Humidité du sol= 30% (H ₂ O ₂ /Fe/EDTA) _{molaire} =20/1/1 Agitation (150tr/min) T _{ambiante}		
		B'	Sol 600g (C/N/P) molaire=100/10/1 Eau + EDTA + H ₂ O ₂ Humidité du sol= 30% (H ₂ O ₂ /Fe/EDTA) _{molaire} =20/1/1 Agitation (150tr/min) - T _{ambiante} Rajout de nutriments et H ₂ O ₂ durant 4ème semaine.		
Abiotique	Oxydation Fenton-Like	C	Sol 150g + HgCl ₂ (4%) (C/N/P) molaire=100/10/1 Eau + EDTA + H ₂ O ₂ Humidité du sol= 30% ((H ₂ O ₂ /Fe/EDTA) _{molaire} =15/4/4 Agitation (150tr/min) - T _{ambiante}		
		C'	Sol 150g + HgCl ₂ (4%) (C/N/P) molaire=100/10/1 Eau + EDTA + H ₂ O ₂ Humidité du sol= 30% (H ₂ O ₂ /Fe/EDTA) _{molaire} =20/1/1 Agitation (150tr/min) - T _{ambiante}		

Avant d'entamer le traitement nous avons revérifié quelques caractéristiques du sol conservé à une température de 4°C jusque là., en particuliers les teneurs en TPHs, les nutriments, le pH et la biomasse, la teneur en humidité. En effet, cette étape est primordiale puisqu'elle nous renseigne sur l'état de conservation du sol vis-à-vis de l'eau et du polluant et nous permet d'ajuster et contrôler les paramètres régissant la biodégradation tels les nutriments, le pH et l'humidité, ...

4.1. Caractéristiques physico-chimiques du sol

Les caractéristiques physico-chimiques du sol sont résumées dans le **tableau 4.2**.

Tableau 4.2: Caractéristiques physico-chimiques du sol (**Ouriache et Arrar, 2016**).

pH	7,21	Argile (%)	15.00
Hu (%)	2,46	Limons (%)	35.75
MO (%)	5,97	Sable (%)	49.25
CO (%)	2,08	Perméabilité β (cm/s)	$5,56 \times 10^{-5}$
NO²⁻ (g/g)	$0,98 \times 10^{-6}$	Texture	Limoneuse
NO²⁻³ (g/g)	$1,020 \times 10^{-4}$	D₁₀ (μm)	15
NH⁴⁺ (g/g)	$0,600 \times 10^{-6}$	D₆₀ (μm)	160
Phosphore total (g/g)	0.53×10^{-6}	Cu (D₆₀/D₁₀)	10,66
X (UFC/g sol)	49×10^3	Masse volumique ρ (g/cm³)	1,61
Fer (%)	1,68	Porosité	0,41

Le pH du sol est légèrement alcalin dans l'intervalle optimal de biodégradation ($5 < \text{pH} < 9$), et est donc favorable pour le développement et la croissance des microorganismes autochtones dégradant les hydrocarbures (**Gray, 2000**).

La détermination des rapports molaires $\text{C/N} \times 10^2$ et $\text{C/P} \times 10^3$ respectivement égaux à 100/7 et 100/2 mettent en évidence que les nutriments (N, P) sont présents en quantités insuffisantes pour permettre une activité microbienne, ce qui a nécessité l'ajout de sources d'azote (NH_4Cl) et de phosphore (KH_2PO_4). Les quantités de chaque entité ajoutée ont été évaluées pour réajuster le rapport molaire C/N/P à 100/10/1 tel que préconisé dans la littérature (**Ballerini, 2009 ; Sabate et al, 2004**).

Le taux d'humidité étant supérieur à 2% ; en dessous duquel aucune activité bactérienne n'est possible (**Ballerini, 2009 ; Nano et al, 2003**) ; pourrait être considéré favorable pour un traitement biologique. Toutefois, nous adopterons un taux d'humidité de 30% dans tous les essais pour favoriser les transferts entre les différentes phases.

4.2. Traitement du sol

La pollution du sol a été effectuée au niveau du laboratoire des sciences et techniques de l'environnement (LSTE) de l'ENP à raison de 30,51g de TPH/kg de sol sec.

4.2.1. pH

Le suivi du pH durant le traitement pour les différents systèmes biotiques et abiotiques est illustré dans la **figure (4.1)**. On remarque une faible augmentation de pH pour les différents systèmes biotiques, probablement due à la dégradation du peroxyde d'hydrogène et la présence des radicaux HO• dans le milieu réactionnel (**Sherwood et al., 2014**), suivant la réaction (15) :

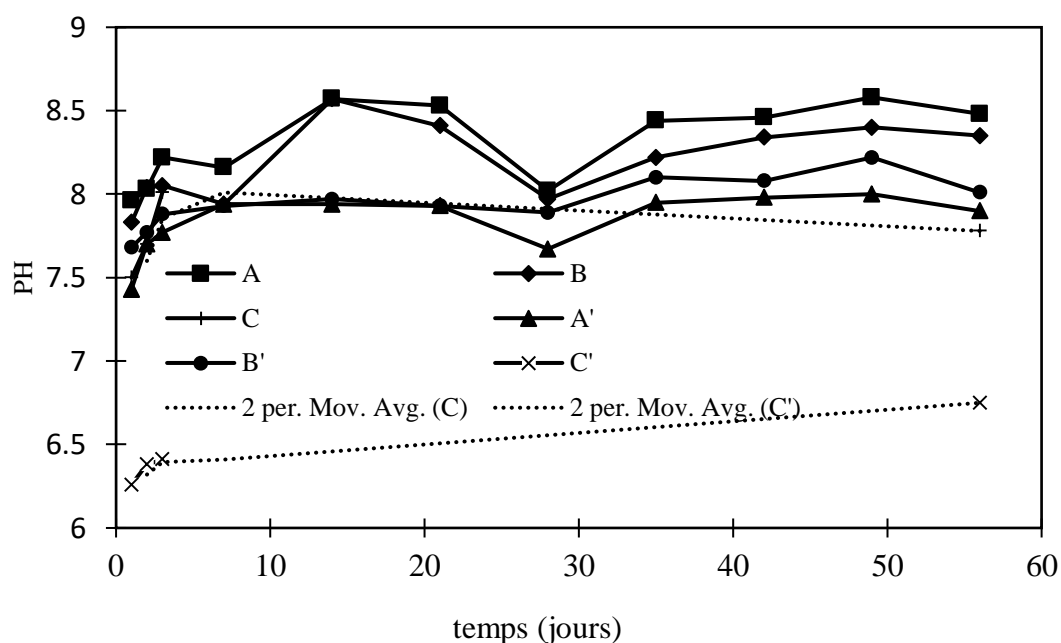


Figure 4.1 : Évolution temporelle du pH pour les différents systèmes étudiés

Le pH demeure à la zone de neutralité, compris entre 6,3 et 8,6, qui est favorable au développement des microorganismes dégradeurs des hydrocarbures pétroliers, pour une éventuelle biodégradation (**Gray, 2000 ; Landstedt et al., 2006**).

Lu et al., (2010), observent des efficacités de dégradation plus faibles à pH 7,5 qu'à pH 7,0, indiquant que le couple Fe-EDTA peut être moins actif à pH élevé dans le domaine de la neutralité.

4.2.2. Biomasse

Nous avons suivi l'évolution de la biomasse par la méthode du dénombrement et de l'ensemencement des différents systèmes biotiques, dans le but d'évaluer l'activité microbienne.

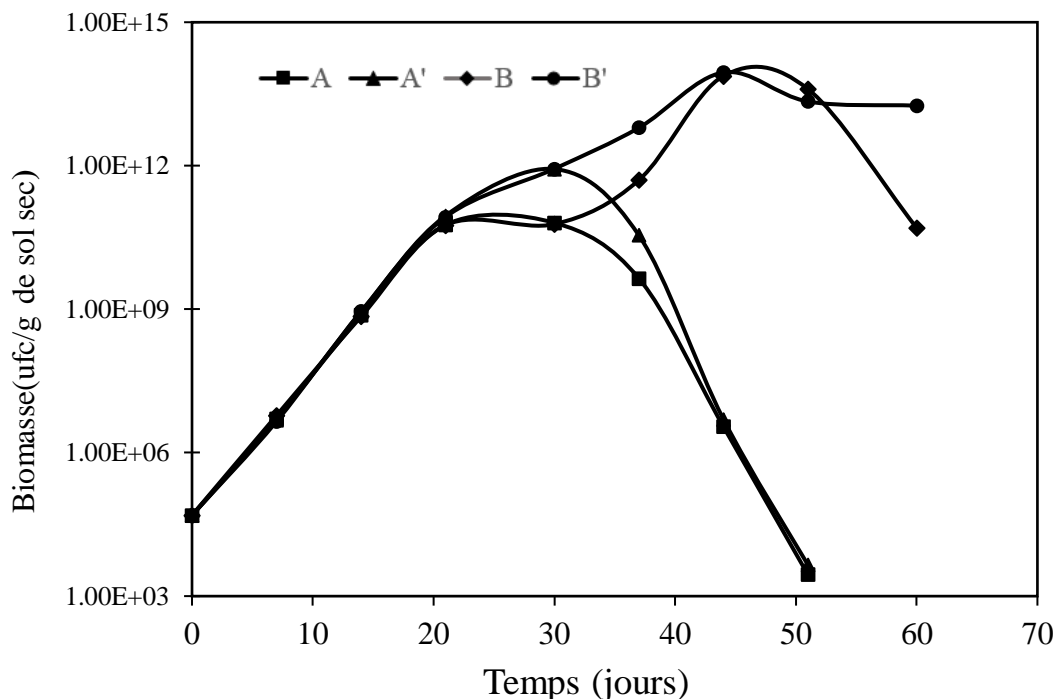


Figure 4.2 : Évolution temporelle des micro-organismes totaux pour les différents systèmes biotiques

Les résultats expérimentaux de mesure des microorganismes totaux illustrés dans la **figure (4.2)** mettent en évidence différentes phases de croissance exponentielle, de ralentissement et de déclin. L'absence de phase latence pour l'ensemble des systèmes pourrait être due à l'âge de la pollution et de fait à l'adaptation des micro-organismes et leur développement dans un milieu favorable.

Arrar et al (2007) n'observent pas de phase de latence dans le cas de la bioremédiation d'un sol pollué artificiellement par du gasoil après incubation de 21 jours du sol préalablement amendé et humidifié.

Une augmentation rapide et accélérée de la biomasse est observée pour l'ensemble des systèmes jusqu'au 24^{ème} jour. La phase de croissance exponentielle se poursuit jusqu'au 31^{ème} jour pour un rapport molaire H₂O₂/Fe/EDTA de 20/1/1 (système A') pour ensuite diminuer. La biomasse atteint un maximum de 64.10⁹, 60.10⁹, 90.10⁹ et 86.10¹⁰UFC/g de sol sec pour les systèmes A, B, A' et B' respectivement. Cette croissance rapide est favorisée par la présence de source de carbone et les nutriments (azote et phosphore), et peut être associée à la dégradation d'un substrat facilement biodégradable généré par le procédé Fenton qui a conduit à des molécules de faible poids moléculaire et a facilité la biodégradation des hydrocarbures. Cette phase correspond à la phase exponentielle.

Ghazali et al, (2004) mettent en évidence une augmentation du nombre des micro-organismes indigènes de 99,5% après 60 jours d'inoculation. Alors que dans notre cas, on a obtenu une augmentation de 99,99% après 4 semaines.

Après 31 jours de traitement, on remarque une diminution notable de la biomasse pour les systèmes A et A', correspondant à la phase de déclin du fait probablement de l'épuisement des nutriments.

L'amendement du sol et le réajustement du rapport C/N/P à 100/10/1 le 28^{ème} jour dans le cas des systèmes B et B' s'accompagne d'une augmentation des microorganismes, moins accélérée que celle observée les 30 premiers jours de traitement.

La biomasse atteint un maximum de 75.10^{12} et 89.10^{12} UFC/g de sol se centre le 44^{ème} et 50^{ème} jour en faveur de la dégradation des TPHs du sol. Cette croissance microbienne avec l'ajout d'azote et de phosphore corrobore d'une part, l'épuisement des nutriments après 31 jours pour les systèmes A et A' d'autre part, la possibilité d'améliorer l'efficacité de la remédiation du sol traité. Au-delà de 44 et 50 jours, le nombre de microorganismes commence à diminuer mais reste toujours suffisant pour poursuivre l'activité bactérienne et la dégradation des contaminants du sol.

4.2.3. Nutriments

Pour que les microorganismes puissent vivre et se reproduire c.-à-d. réaliser ses propres synthèses, et croître de façon optimale elles doivent trouver dans le milieu une source d'énergie et des nutriments. Si un de ces facteurs est insuffisant, la croissance sera limitée, on parle alors d'un facteur limitant.

La croissance microbienne est étroitement liée à la disponibilité des nutriments (N, P) dans le sol. Pour pouvoir comprendre l'évolution de la biomasse, il fallait impérativement étudier l'évolution temporelle de l'azote total à partir de la détermination des teneurs résiduelles en azote total et phosphore total.

En général, c'est le rapport C/N/P de 100/10/1 qui est considéré comme optimal et est préconisé (**Sabate et al, 2004**).

Les **figures (4.3)** et **(4.4)** représentent respectivement l'évolution temporelle des teneurs en azote total et en phosphore.

Nous notons une bonne concordance entre l'activité microbienne et les nutriments. En effet on constate une diminution importante de la source d'azote et de phosphore durant les deux premières semaines, qui correspond à la meilleure croissance microbienne enregistrée.

Après 30 jours de traitement, on note l'épuisement total des nutriments dans les systèmes A et A' qui coïncide avec la phase de déclin enregistrée sur la **figure (4.2)**.

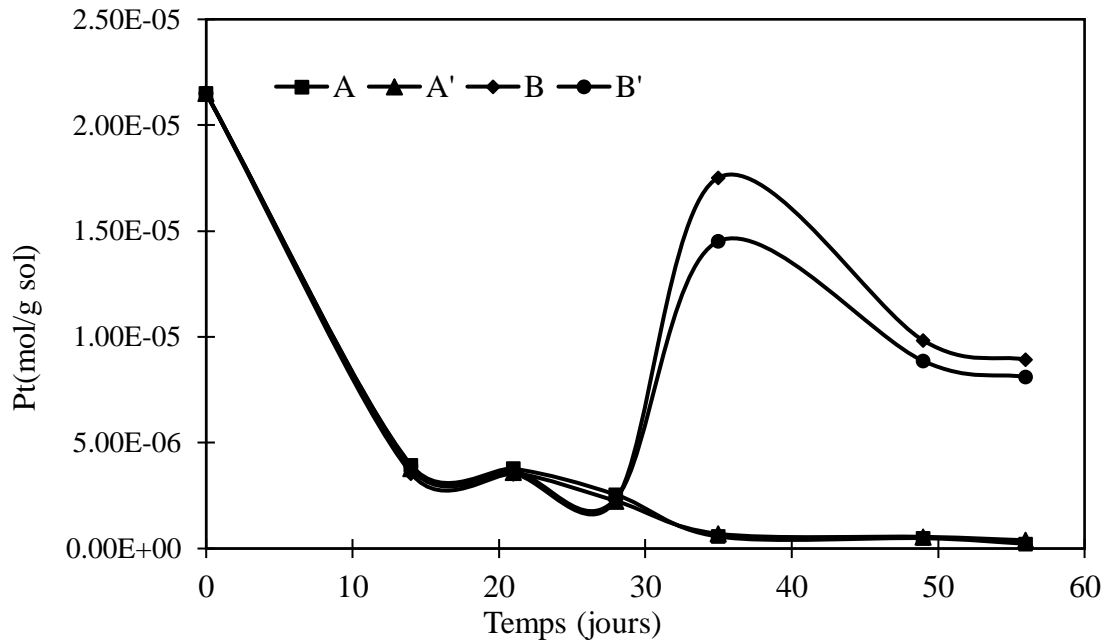


Figure 4.3 : Évolution temporelle du phosphore total dans les différents systèmes biotiques.

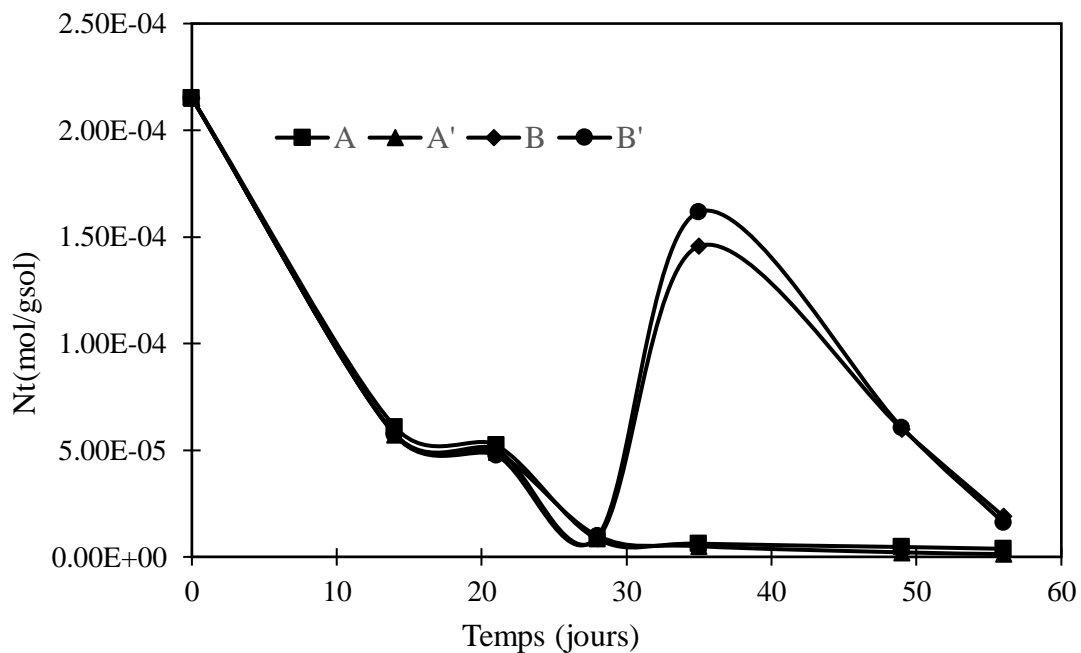


Figure 4.4: Évolution temporelle de l'azote total pour les différents systèmes biotiques.

L'amendement du sol dans les systèmes B et B' se traduit par une augmentation des teneurs en azote et en phosphore tel qu'illustré dans les **figures (4.3) et (4.4)** qui coïncide avec la croissance exponentielle des microorganismes jusqu'à 44-50^{èmes} jour (**figure 4.2**).

Enfin, l'azote ne semble pas être un facteur limitant de l'activité microbienne, l'épuisement de ce dernier ne génère pas une diminution notable de la biomasse. Ceci peut être expliqué par l'utilisation des microorganismes d'autres sources pour se développer.

4.2.4. Hydrocarbures totaux (TPH)

Il est clair que le procédé d'oxydation avancée accélère le processus d'élimination des hydrocarbures pour les deux rapports molaires $H_2O_2/Fe/EDTA$ (15/4/4 et 20/1/1).

Le suivi temporel de l'enlèvement des hydrocarbures pétroliers totaux (TPHs) pour les différents systèmes (**figure4.5**), met en évidence une importante diminution de la teneur en TPHs les 3 premiers jours.

La comparaison des résultats de mesures des TPHs résiduels dans les systèmes biotiques (A, B, A', B') avec ceux dans les systèmes abiotiques (C, C') durant les premières 72 heures, mettent en évidence qu'ils sont pratiquement similaires. Cela signifie que l'élimination des TPHs du sol est dû essentiellement à l'oxydation Fenton-like.

Les rendements d'élimination des TPHs du sol après 72 heures de traitement sont de 59.98% et 61.16% pour les systèmes C et C' respectivement correspondant aux rapports molaires $H_2O_2/Fe/EDTA$ respectifs de 15/4/4 et 20/1/1. La différence de rendement pourrait être attribuée à l'excès de fer (15/4/4) qui diminue l'efficacité de procédé du fait de la réaction parasite entre OH^\bullet et Fe^{2+} (**Oturan et al., 1999**).

Ces résultats mettent en évidence des différences de rendement peu significatives entre les deux rapports $H_2O_2/Fe/EDTA$ étudiés en faveur de l'oxydation Fenton like sans ajout de fer.

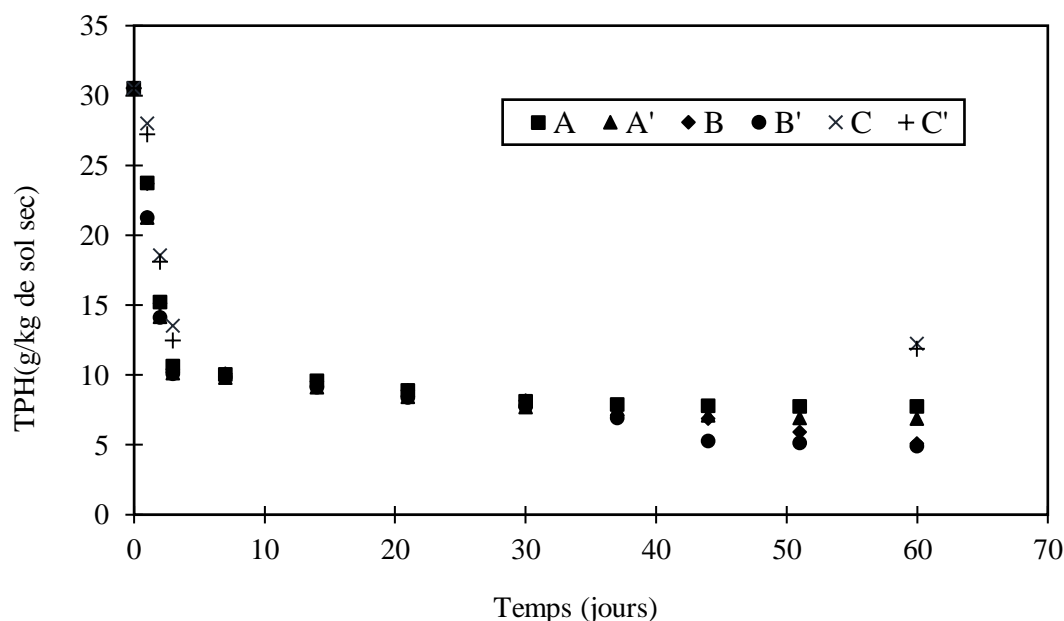


Figure 4.5: Evolution des TPH en fonction du temps pour les différents systèmes.

Enfin, l'oxydation Fenton se poursuit même au-delà de 72 heures. Après 60 jours de traitement, une amélioration du rendement d'élimination des TPHs du sol de 7,1% est enregistrée pour le rapport $H_2O_2/Fe/EDTA$ de 15/4/4.

L'oxydation fenton ne s'arrête pas après 72h, ceci est observé dans le cas des systèmes abiotiques (C et C'), du fait de l'existence des substance générées par le procédé de fenton qui ont la capacité de contribuer à la dégradation des TPHs avec un faible pourcentage.

Au-delà du 3^{ème} jour, l'élimination des TPHs du sol se fait lentement et les teneurs en TPHs sont sensiblement identiques pour l'ensemble des systèmes (A, B, A', B') jusqu'à le 30^{ème} jour.

A partir du 30^{ème} jour, de très faibles variations des teneurs résiduelles en TPHs sont enregistrés pour se stabiliser à 7,7g/kg et 6,9g/kg dans les systèmes A et A' respectivement après 51 jours de traitements et à 5,1g/kg et 4,9g/kg dans les systèmes B et B' respectivement après 60 jours de traitements.

Cette stabilisation et ces faibles variations des teneurs résiduelles en TPHs enregistrées dans les systèmes B et B' ne sont pas dues à l'épuisement des nutriments mais probablement à la nature des hydrocarbures et de métabolites plus récalcitrants, et au problème de la disponibilité des polluants aux micro-organismes. En effet, la biodisponibilité des polluants aux micro-organismes est affectée par l'âge de la pollution mais également par la matière organique.

L'ajout de H₂O₂ durant la 4^{ème} semaine n'a pas une grande influence à la dégradation des TPHs du sol au regard des résultats obtenus.

La cinétique de biodégradation est très faible indépendamment des rapports H₂O₂/Fe/EDTA étudiés qui aboutissent à la même efficacité de traitement.

4.2.5. Rendement d'élimination des TPHs

Plusieurs taux d'élimination des hydrocarbures totaux dans le sol sont mentionnés dans la littérature (Allen-King et al, 1996 ; Chaplin et al, 2002). Aussi, nous avons jugé nécessaire d'estimer le taux d'enlèvement des TPH pour chaque système.

Le taux d'enlèvement des TPH est déterminé à partir de l'équation (2) :

$$\text{Taux d'élimination (\%)} = \frac{[\text{TPH}]_0 - [\text{TPH}]}{[\text{TPH}]_0} \quad (\text{eq 2})$$

Avec :

[TPH]₀ : concentration initiale des hydrocarbures totaux du sol ;

[TPH] : concentration des hydrocarbures totaux du sol à l'instant t.

La **figure (4.6)** représente les rendements d'élimination des TPHs pour les différents systèmes.

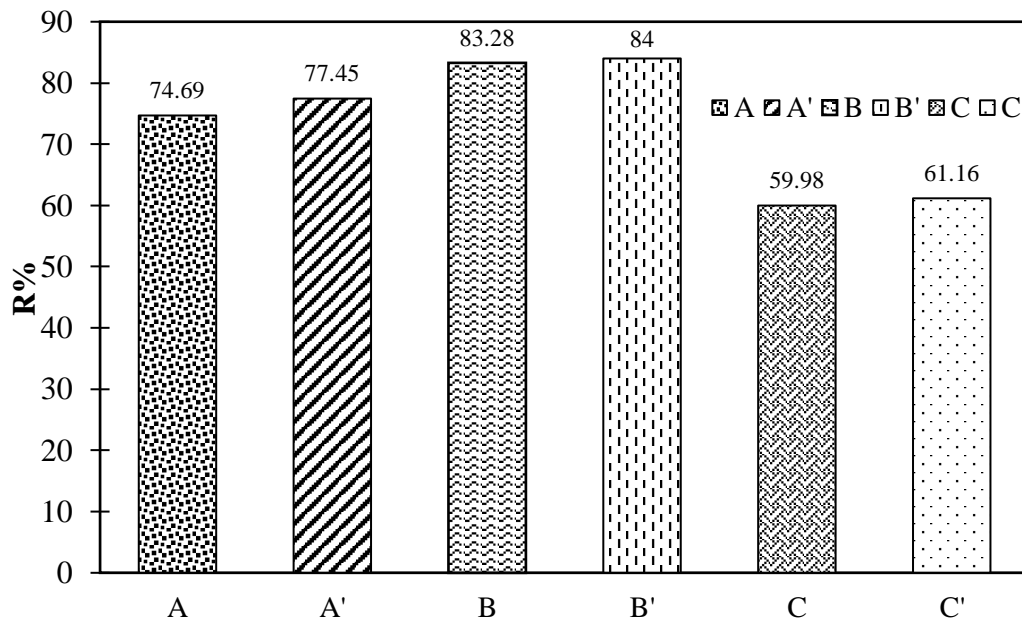


Figure 4.6: Le taux de d'élimination des TPHs pour les différents systèmes.

Il ressort de la **figure (4.6)** que les meilleurs rendements d'élimination des TPHs du sol de 83,3% et 84,0% sont obtenus pour les systèmes B et B' comparés aux d'autres systèmes.

Aussi, les rapports molaires $H_2O_2/Fe/EDTA$ de 15/4/4 et 20/1/1 peuvent être préconisés mais pour des considérations environnementales et de coût, nous privilégions celui de 20/1/1 (système B') qui fait appel au fer endogène

Valderrama et al. (2009) pour le traitement du sol contaminé par des HAPs, ont utilisé un traitement combiné Fenton-like suivie par biostimulation et ont trouvé que le rapport optimal de $H_2O_2 : Fe$ pour l'élimination des PAH est 20 :1 avec un rendement d'élimination de 75%.

Guitoun(2017) a mis en évidence que l'ajout séquentiel du H_2O_2 en trois fois contribue à l'amélioration de l'efficacité du traitement d'oxydation, le rendement d'élimination des TPHs a atteint un pourcentage de 80,5% après 72 heures de traitement.

4.2.6. Taux de biodégradation

La détermination des taux de biodégradation à la fin du traitement pour les différents essais biotiques dans le but d'étudier l'influence des microorganismes sur la dégradation et l'enlèvement des TPHs (**Figure 4.7**).

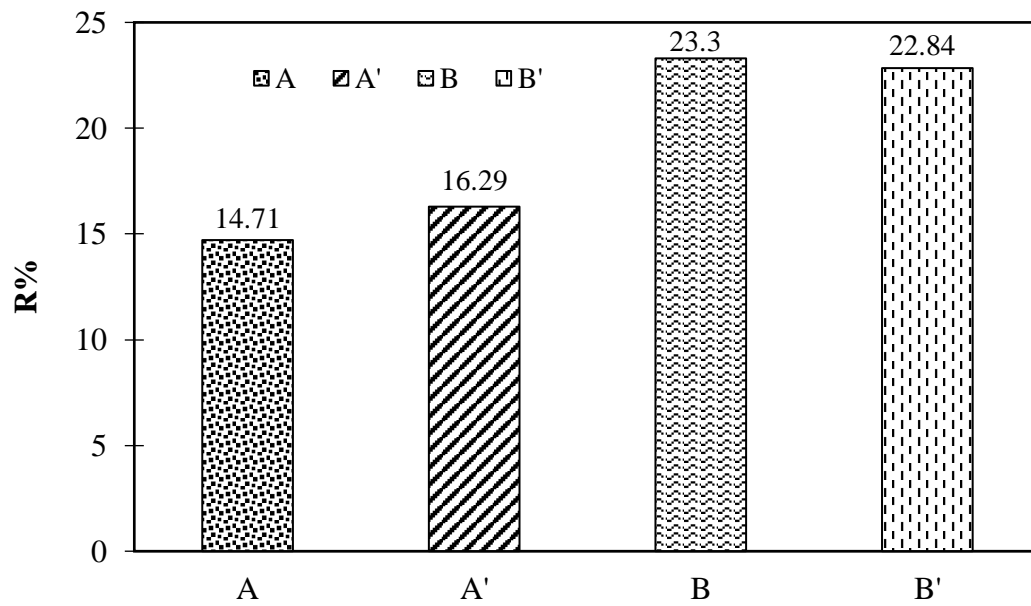


Figure 4.7 : taux de biodégradation des TPHs à la fin du traitement

Cette figure montre que les systèmes B et B' ont un rendement plus élevé par rapport aux A et A', cette augmentation du rendement est grâce à l'ajout des nutriments (N et P) pendant la 4^{ème} semaine qui permettre aux microorganismes de se développer et dégrader la pollution carbonée.

D'après les travaux de **Wu et al (2016)** la biostimulation a apporté une dégradation de 60% en six semaines de traitement.

Conclusion générale

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

Pour ce faire, on a réalisé différents systèmes biotiques et abiotiques pour deux différents rapports molaires H₂O₂/Fe/EDTA (15/1/1 et 20/1/1) dans des microcosmes. Le sol pollué est amendé en source d'azote et phosphore selon le rapport molaire C/N/P de 100/10/1.

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

Le traitement dans les bioréacteurs met en évidence une activité microbienne dans les différents systèmes biotiques. L'activité microbienne est beaucoup plus importante dans les essais B et B' du fait de l'amendement en nutriments.

Les résultats dans le cas des systèmes abiotiques (C et C') et biotiques ont vu une dégradation importante des TPH avec des rendements proches pendant les premiers 72h. Ceci nous a permis de déduire que l'oxydation par le procédé Fenton-like diminue la toxicité du sol et permet de vaincre le pouvoir récalcitrant des contaminants, pour ensuite permettre aux microorganismes de dégrader ces contaminants avec une meilleure efficacité. Ce couplage entre les deux procédés de traitements, permet de concevoir des processus de traitement du sol complets.

Les nutriments n'ont pas un effet limitant sur la dégradation des TPH, leur épuisement n'a pas affecté l'activité microbienne dans le sol.

A la fin du traitement il ressort que le taux d'enlèvement des TPHs le plus faible est enregistré pour le système abiotique (C e C') avec un rendement 59,98% et 61,16% respectivement. En revanche, les meilleurs rendements d'enlèvement sont obtenus pour les essais biotiques B (H₂O₂/Fe/EDTA=15/4/4) et B'(H₂O₂/Fe/EDTA=20/1/1) avec un rendement d'élimination de 83,28% et 84% respectivement. Les deux rapports molaires peuvent être préconisés mais pour des considérations environnementales et de coût, nous privilégions celui de 20/1/1 (système B') qui fait appel au fer endogène

La contribution microbienne dans la dégradation des hydrocarbures pétroliers totaux est estimée 23% dans les deux microcosmes B et B'.

Comme perspective, il sera intéressant d'ajouter un inoculum adapté à la dégradation des hydrocarbures pétroliers après la 4^{ème} semaine de traitement, au lieu des nutriments puisque les faibles valeurs des TPH résiduelles enregistrés ne sont pas dues à l'épuisement des nutriments mais probablement aux métabolites plus récalcitrants, pour obtenir un meilleur rendement d'élimination des TPHs.

Références bibliographiques

Références

Arrar J. (2007). Etude d'un réacteur fluidisé à jet central ascendant gaz-solide. Application au traitement d'un sol pollué par du gazoil, Thèse de doctorat, Ecole nationale polytechnique, Alger.

Arrar J., Ouriache. (2016). Bioremediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil by biostimulation treatment, 3rd International Conference on Computational and Experimental Science and Engineering (ICCESEN-2016), du 19 au 24 octobre 2016, Antalya turkie

Abdulsalam S., et Said A.B. (2009). Comparison of Biostimulation and Bioaugmentation Techniques for the Remediation of Used Motor Oil Contaminated Soil. Brazilian Archives of biology and technology. Vol.52, n. 3: pp. 747-754.

Adams G.O., Fufeyin P.T., Okoro S.E., Ehinomen I. (2015). Bioremediation, Biostimulation and Bioaugmentation: A Review. International Journal of Environmental Bioremediation & Biodegradation, Vol. 3, N. 1, 28-39.

Al Sulaimani Y., Al-Wahaibi S. N. Al-Bahry et al., (2010). Experimental investigation of biosurfactants produced by Bacillus species and their potential for MEOR in Omani oil field. In:Proceedings of the SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia 2010 (OGWA '10), pp. 378-386, Muscat, Oman.

Arbaoui N., Affane B.A. (2005). Traitement des rejets pétroliers en Algérie. P4.

Agouillal F. (2011). Traitement d'un sol pollué par les hydrocarbures par la combinaison d'un procédé biologique et d'un procédé d'oxydation avancée. Mémoire de Magistère en Génie de l'Environnement. Ecole Nationale Polytechnique, Alger.

Amouroux A. S. (2016). Avantages et limites du recours aux BCF - BAF pour produire des VGE mollusques équivalentes aux NQE définies dans l'eau. Ref : Ifremer, RBE/BE/ARC-16.02

Atagana H. I. (2008). Compost bioremediation of hydrocarbon contaminated soil inoculated with organic manure. African Journal of Biotechnology, 7(10), 1516-1525.

Badawy M.I., Ghaly M.Y., Gad-Allah T.A., (2006). Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater. Desalination 194, 166-175.

Bliefert C., Perraud R., (2001). Chimie de l'environnement : Air, eau, sols, déchets. De Boeck, 496 p.

Benatti C.T., Granhen Tavares C.R., Guedes T.A., (2006). Optimization of Fenton's oxidation of chemical laboratory wastewaters using the response surface methodology. Journal of Environmental Management 80, 66-74.

Bento F. M., Camargo F.A., Okeke B.C., Frankenberger W.T. (2004). Diversity of biosurfactant producing microorganisms isolated from soils contaminated with diesel oil. Microbiological research 160(3) : 249-255.

Berthelin J., Leyval C., Toutain F. (1994). Biologie des sols : Rôle des organismes dans l'altération et l'humification. Pédologie 2. Constituants et propriétés du sol. M. Bonneau and B. Souchier. Paris, Masson: 143-237.

Références

- Bundy J.G., Paton G.I., Campbell C.D. (2002).** Microbial communities in different soils types do not converge after diesel contamination. *Journal of Applied Microbiology* 92, 276-288.
- Calvet R., (2000).** Le sol propriétés et fonctions, constitution et structure, phénomènes aux interfaces. Tome 1. Edition France Agricole. Paris (France), 83-90.
- Calvet R., (2003).** Le sol : Propriétés et fonctions. Constitution, structure, phénomènes aux interfaces, Volume 1. Editions France agricole, Dunod, 455 p.
- Cécile Militon, (2007).** Caractérisation des communautés procaryotiques dans la bioremédiation d'un sol pollué par des hydrocarbures et développement d'outils d'analyse à haut débit : Les biopuces ADN. Thèse de doctorat. Université Blaise Pascal, France.
- Chakraborty R., Coates J. D. (2004).** Anaerobic degradation of monoaromatic hydrocarbons. *Appl Microbiol Biotechnol* 64: 437–446.
- Chen S., Sun D., Chung J.S., (2007).** Treatment of pesticide wastewater by moving-bed biofilm reactor combined with Fenton-coagulation pre-treatment. *Journal of Hazardous Materials* 144, 577-784.
- Chiew L.Y., Suyin G., Hoon K.N. (2011).** Fenton based remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soils. *Chemosphere* 83(11) :1414-30
- Chițimuș A.D., Nedeff V., LAZĂR G. (2011).** Actual Stage in Soil Remediation. *Journal of Engineering Studies and Research – Volume 17 No. 4*
- Code de Bonne Pratique 3 Oxydation chimique in situ. (2015).** Bruxelles Environnement.
- Colombano S., saada A., Guerin V., Bataillard P. (2010) :** Rapport Final de Quelles techniques pour quels traitements – Analyse coûts –bénéfices, BRGM-58609-FR.
- Colombano S., Guerin V., Saada A., Hiez D., Bommer H. (2008).** La mesure des hydrocarbures flottants. Journée Technique d'information et de retour d'expérience de la gestion des sols pollués.
- Cooney J. J. (1984).** The fate of petroleum pollutants in fresh water ecosystems. In *Petroleum Microbiology*, R. M. Atlas, Ed., pp. 399–434, Macmillan, New York, NY, USA.
- Das N., Chandran P. (2010).** Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbon Contaminants: An Overview. Review Article. Volume 2011, Article ID 941810, 13 pages.
- Debellefontaine H., Striolo P., Chakchouk M., Foussard J-N., Besombes-Vailhe J. (1992).** Nouveaux procédés d'oxydation chimique pour l'élimination des rejets queux phénolés. *Revue des sciences de l'eau* 5, 555-572.
- Djerada N., Arab L. (2017).** Photodégradation d'un colorant textile en milieu aqueux par la poudre de TiO₂. Thèse de Master en Chimie. Université A. MIRA, Bejaïa.
- Danlian Huang., Chanjuan Hu., Guangming Zeng., Min Cheng., Piao Xu., Xiaomin Gong., Rongzhong Wang., Wenjing Xue. (2016)** Combination of Fenton processes and biotreatment for wastewater treatment and soil remediation. *Science of the Total Environment* 574,1599–1610.
- Elektorowicz M (1994).** Bioremediation of petroleum contaminated clayey soil with pretreatment. *Environ Technol*15: 373-380.

Références

- Fingas M. (2011).** Oil Spill Science and Technology, 1st Edition. Gulf Professional Publishing, États-Unis, ISBN 978-1-85617-943-0, 1192 p.
- Fingas M. 2013.** The Basics of Oil Spill Cleanup. CRC Press, États-Unis.
- Gallard H., Laat J., Leguebe B. (1999).** Etude comparative de la vitesse de décomposition de H_2O_2 et de l'atrazine par les systèmes $Fe(III)/H_2O_2$, $Cu(II)/H_2O_2$ et $Fe(III)/Cu(II)/H_2O_2$. Revue des sciences de l'eau. Rev. Sci. Eau 12, 713-728.
- Ghazali M., Rahman R. N. Z. A., Salle A B., Basri M. (2004).** Biodegradation of hydrocarbon in soil by microbial consortium, International Biodeterioration & Biodegradation, 54, P61-67.
- Goldstein R.M., Mallory L.M., Alexander M. (1985).** Reasons for possible failure of inoculation to enhance biodegradation. Applied and Environmental Microbiology, 50, 977-983.
- Gong X.B. (2012).** Remediation of weathered petroleum oil-contaminated soil using a combination of biostimulation and modified Fenton oxidation. Int. Biodeterior. Biodegrad. 70, 89-95.
- 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, p. 137 – 148.
- Guitoun S. (2017).** Traitement d'un sol par oxydations multiples. Laboratoire Des Sciences et Techniques de L'environnement. Thèse d'ingénieur. Ecole nationale polytechnique, Alger.
- Guivarch E. (2004).** Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de doctorat. Université de Marne-La-Vallée. France
- Hoyle B. L., Scow K. M., Fogg G. E., Darby J. L. (1995).** Effect of carbon: nitrogen ratio on kinetics of phenol biodegradation by *Acinetobacterjohnsonii* in saturated sand, Biodegradation, P283-293.
- Haddou M. (2010),** Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse III, France.
- Jean-Pierre M. (2009).** Le complexe argilo-humique, le pH et la salinité des sols. A la découverte de la chimie des sols, élément de fonctionnement peu connu mais mesurable au travers du pH.
- Kanel S.R., Neppolian B., Jung H., Choi H., (2004).** Comparative removal of polycyclic aromatic hydrocarbons using iron oxide and hydrogen peroxide in soil slurries. Environ. Eng. Sci. 21 (6), 741-751.
- Lin S.S., Gurol M.D. (1998).** Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanism and implications. Environmental Science and Technology. 32, 1417-1423.

Références

- Liou R.M., Chen S.H., Hung M.Y., Hsu C.S., Lai J.Y. (2005).** Fe (III) supported on resin as effective catalyst for the heterogeneous oxidation of phenol in aqueous solution. *Chemosphere* 59, 117–125.
- Mariusz C., Marcin W., Zofia P.S. (2009).** Biodegradation of the organophosphorus insecticide diazinon by *Serratia* sp. and *Pseudomonas* sp. and their use in bioremediation of contaminated soil. *Chemosphere* 76, 494–501.
- Miroslav R., Vladimir N. B. (1999).** Practical Environmental Analysis.
- Lu M., Zhang Z., Qiao W., Wei X., Guan Y., Ma Q. (2010).** Remediation of petroleum-contaminated soil after composting by sequential treatment with Fenton-like oxidation and biodegradation. *Bioresource Technology* 101, 2106–2113.
- Lu M., Zhan. Z., Qiao W., Guan Y., Xiao M., Peng P. (2010).** Removal of residual contaminants in petroleum-contaminated soil Nam by Fenton-like oxidation. *Journal of Hazardous Materials* 179, 604–611.
- Landstedt S., Persson Y., Oberg L. (2006).** Transformation of PAH's during ethanol Fenton treatment of an aged gas works' soil, *Chemosphere* 65 pp 1288-1294.
- Manzano M.A., Perales J.A., Sales, D., Quiroga J.M. (2004).** Catalyzed hydrogen peroxide treatment of polychlorinated biphenyl contaminated sandy soils, *Water Air Soil Pollution*. 154 p 57–69.
- Mukherji S., Jagadevan S., Mohpatra G., Vijay A. (2004).** Biodegradation of diesel oil by an Arabian sea sediment culture isolated from the vicinity of an oil field, *Bioresource Technology*, 95, P281-286.
- Nam Y., Weng A.P., Aster J.C., Blacklow S.C., (2003).** Structural requirements for assembly of the CSL.intracellular Notch1.Mastermind- like 1 transcriptional activation complex. *J. Biol. Chem.* 278P.
- Nam K. Rodriguez W., Kukor J. J. (2001)** Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by biodegradation combined with a modified Fenton reaction, *Chemosphere* 45 pp 11-20.
- Neyens E., Baeyens J., (2003).** A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J. Hazard. Mater.* 98, 33–50.
- Nicolas Gruyer., Paule- Émilie Groleau. (2015).** Hydrocarbures pétroliers : caractéristiques, devenir et criminalistique environnementale. Études genv22 et genv23, évaluation environnementale stratégique globale sur les hydrocarbures. Centre d'expertise en analyse environnementale de québec.
- Niina K., Goi A., Trapido M., Tuhkanen T. (2006).** Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by combined chemical pre-oxidation and bioremediation in creosote contaminated soil. *Journal of Environmental Management* 78, 382–391.
- Nyer E. (2001).** In situ treatment technology. Lewis Publishers, USA.
- Oturan M.A., Oturan N., Aaron J.J. (2004).** Traitement des micropolluants organiques dans l'eau par des procédés d'oxydation avancée. *L'actualité chimique, Mensuel Août-Septembre N° 277-278*, pp 57-64.

Références

- Perronnet K. (2017).** Sols pollués et Ecotoxicologie. INERIS – Verneuil en Halatte – 60
- Pichard A. (2002).** Indeno (1,2,3-cd) - Prène. INERIS Institut National de l'Environnement industriel et des risques.
- Perfumo A., Banat I. M., Marchant R., Vezzulli L. (2007).** Thermally enhanced approaches for bioremediation of hydrocarbon-contaminated soils. *Chemosphere* 66, 179–184.
- Piehler M.F., Swistak J.G., Pinckney J.L., Paerl H.W. (1999).** Stimulation of Diesel Fuel Biodegradation by Indigenous Nitrogen Fixing Bacterial Consortia. *Microb Ecol* 38: 69-78.
- Paul E. A., Clark F. E., (1996).** Soil microbiology and biochemistry. 2nd edition. Academic Press. San Diego, California (USA), 340.
- Quénéa K., (2004).** Etude structurale et dynamique des fractions lipidiques et organiques réfractaires de sols d'une chronoséquence forêt/maïs (CESTAS, Sud-ouest de la France). Thèse de Doctorat. Université de Paris 6 (France).
- Rhykerd R.L., Crews B., McInnes K.J., Weaver R.W. (1999).** Impact of bulking agents, forced aeration and tillage on remediation of oil-contaminated soil. *Bioresource Technology* 67 : 279-285.
- Roudier P. (2005).** Techniques de réhabilitation des sites et sols pollués - Fiches de synthèse.
- Rivas F.J, (2006).** Polycyclic aromatic hydrocarbons sorbed on soils: a short review of chemical oxidation-based treatments, *J. Hazard. Mater.* 138, 234–251.
- Sabate J., Vinas M., Solanas A. M. (2004).** Laboratory-scale bioremediation experiments on hydrocarbon-contaminated soils, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 54, P19-25.
- Sifoun N. 2008.** Traitement des effluents des huileries d'olive par oxydation au H₂O₂. Laboratoire de Recherche Technologie Alimentaire (LRTA). Thèse de Magister en Génie de l'Environnement. Université M'Hamed Bougara, Boumerdes.
- Surabhi B., Dibakar Chandra Deka., Arundhuti Devi., (2013).** Fenton oxidation and combined Fenton-microbial treatment for remediation of crude oil contaminated soil in Assam – India. *Environ. Sci. : Processes Impacts*, 15, 1913–1920.
- Sherwood M. K., Cassidy D. P. (2014).** Modified fenton oxidation of diesel fuel in arctic soils rich in organic matter and iron. *Chemosphere*. 113 :56-61.
- Soltani M. (2004).** Distribution lipidique et voies métaboliques chez quatre bactéries Gram négatives hydrocarbonoclastes. Variation en fonction de la source de carbone. Thèse de doctorat de l'université Paris 6.
- Semrany S., Favier L., Djelal H., Taha S., Amrane A. (2012).** Bioaugmentation: Possible solution in the treatment of Bio-Refractory Organic Compounds (Bio-ROCs). *Biochemical Engineering Journal* 69 (2012) 75– 86
- Técher D. (2011).** Réhabilitation de sols pollués par des HAP grâce aux bactéries associées à la rhizosphère de *Miscanthus x giganteus*. Université Paul Verlaine de Metz. 307p.
- Tarayre C. (2012).** Bioremédiation de sols pollués aux hydrocarbures. Editions Universitaires Européennes.

Références

- Timothy R. Brook, Warren H. Stiver, Richard G. Zytner. (2001)** Biodegradation of Diesel Fuel in S9oil Under Various Nitrogen Addition Regimes.
- Tyre B.W., Watts R.J., Miller G.C. (1991).** Treatment of four biorefractory contaminants in soil using catalysed hydrogen peroxide. *J. Environ. Qual.* 20 (4), 832–838.
- Vicente F., Rosas J.M., Santos A., Romero A. (2011).** Improvement soil remediation by using stabilizers and chelating agents in a Fenton-like process. *Chem. Eng. J.* 172, 689–697.
- Venny S. Gan H.K. (2012).** Inorganic chelated modified-Fenton treatment of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-contaminated soils, *Chem. Eng. J.* 180, 1–8.
- Wu M., Dick W A., Li W., Wang X., Yang Q., Wang T., Xu L., Zhang M., Chen L. (2016).** Bioaugmentation and biostimulation of hydrocarbon degradation and the microbial community in a petroleum-contaminated soil. *international biodeterioration & biodegradation* 107 p 158-164.
- Xu J.G., Johnson R.L., Yeung P.Y., Wang Y. (1995)** Nitrogen transformations in oil contaminated, bioremediated, solvent-extracted and uncontaminated soils. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 47(1):109–118.
- Zhou H., Smith D.W. (2001).** Advanced technologies in water and wastewater treatment. *Can. J. Civ. Eng* 28 (Suppl 1), 49-66.
- Zaviska F. (2009).** Modélisation du traitement de micropolluants organiques par oxydation électrochimique. Thèse de philosophie doctora. Université du Québec.
- Zingaretti D., Lombardi F., Baciocchi R. (2018).** Soluble organic substances extracted from compost as amendments for Fenton-like oxidation of contaminated sites. *Science of the Total Environment* 619–620, 1366–1374
- Zawierucha I., Malina G., Singh A., Parmar N., Kuhad R.C. (2011).** Bioremediation of Contaminated Soils: Effects of Bioaugmentation and Biostimulation on Enhancing Biodegradation of Oil Hydrocarbons. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 187–201.
- Zheng P., Bai B., Guan W., Wang H., Suo Y. (2012).** Degradation of Tetracycline Hydrochloride by Heterogeneous Fenton-like reaction using Fe@ Bacillus Subtilis. *RSC Advances*. 1-8. DOI : 10.1039/C5RA24155C.

Annexes

Annexe 1 : Caractéristiques du sol

1.1. Analyse granulométrique

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

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

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

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

Résultats expérimentaux

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

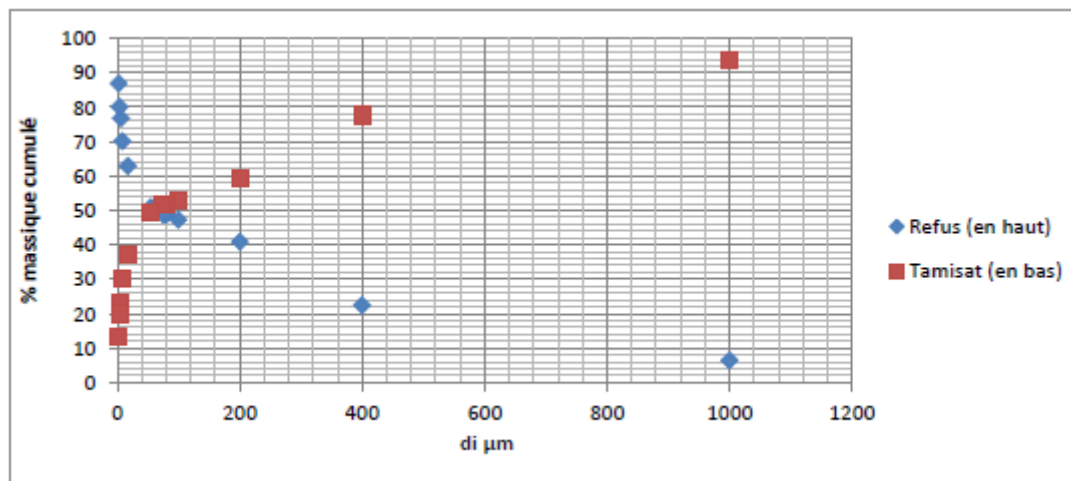


Figure 1.1 : Distribution granulométrique cumulée des particules du sol

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

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

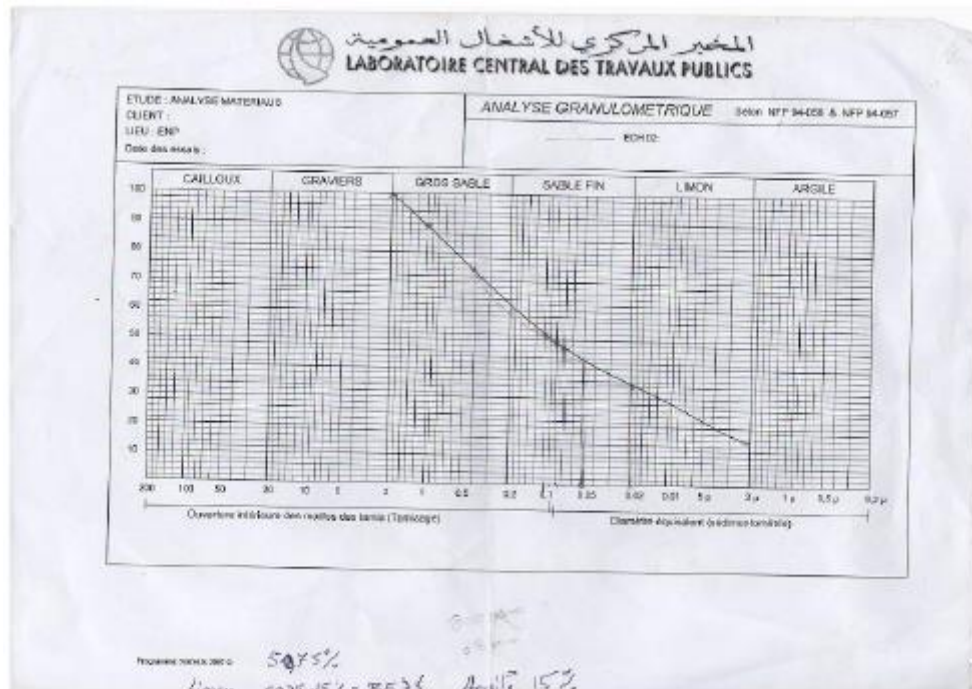


Figure 1.2 : Distribution granulométrique des particules du sol

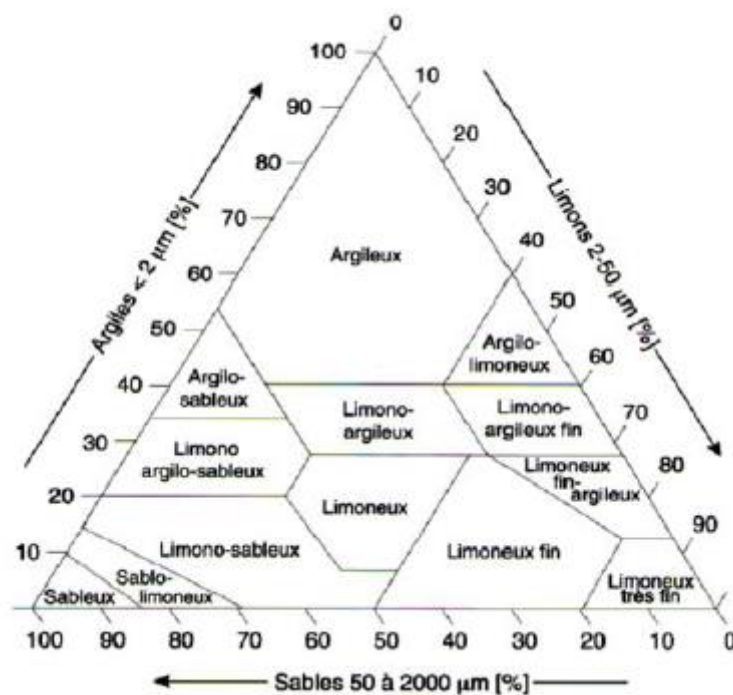
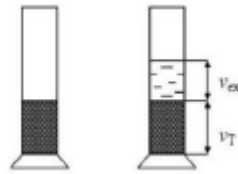


Figure 1.3 : Triangle textural

1.2. La masse volumique et la porosité

La détermination de la masse volumique et de la porosité (méthode de l'éprouvette) du sol consiste à introduire une masse (m_s) connue du sol dans une éprouvette graduée et tarée qu'on remplit par la suite avec de l'eau jusqu'à un certain volume. La masse totale (m_T) pesée est la somme de la masse du solide, de la masse de l'eau dans les pores et de celle en excès.



$$m_T = m_s + m_p + m_{ex}$$

Et le volume total du solide immergé est :

$$V_T = V_s + V_p$$

$$m_T = 11.87 \text{ g}, V_T = 8 \text{ cm}^3, m_s = 7.57 \text{ g}$$

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

$$\rho_s = m_s / V_s; V_p = m_p / \rho_{eau}$$

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

$$V_p = 3.30 \text{ cm}^3$$

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

$$\varepsilon = V_p / V_T = 0,41$$

Avec :

m_T : masse totale (g).

m_s : masse du solide (g).

m_{ex} : masse d'eau en excès (g).

m_p : masse de l'eau dans les pores (g).

V_p : volume d'eau emprisonné dans les pores (cm^3).

V_s : volume du solide (cm^3).

V_T : volume apparent du solide (cm^3).

ε : porosité du sol.

1.3. Le pH

Le PH déterminé du sol est de 7,21.

1.4. L'humidité

L'humidité est déterminée selon la norme AFNOR (NF X31-102). Le principe est un séchage à l'étuve à 105°C d'une masse donnée de l'échantillon du sol pendant 24h.

L'humidité du sol est définie comme étant la différence entre la masse de la prise d'essai de l'échantillon du sol avant et après séchage (mf) rapportée à la masse initiale (m0)

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

Où :

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

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

$$\text{Hu}(\%) = \frac{5.0032 - 4.8803}{5.0032} \times 100$$

Hu (%) = 2.46%

1.5. Matières Organiques

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

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

Annexe 2 : dosage des nutriments

2.1. Dosage des nitrites

Réactifs utilisés

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

Préparation du Réactif de Diazotation

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

Courbe d'étalonnage

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

Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous :

DO	0	0.013	0.032	0.052	0.078	0.100	0.110
NO₂(mg/L)	0	0.010	0.030	0.050	0.070	0.090	0.100

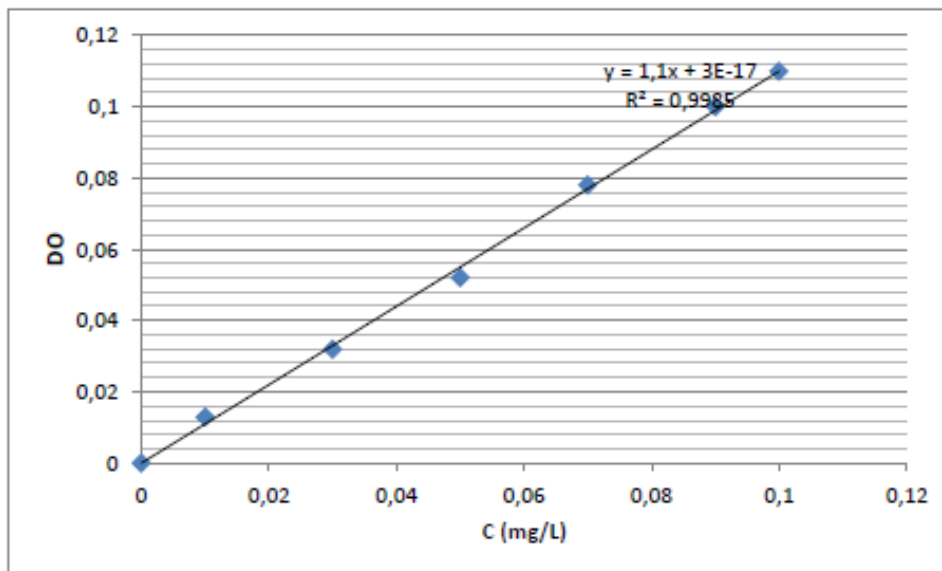


Figure 2.1 : Courbe d'étalonnage des Nitrites

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

2.2. Dosage des nitrates

Réactifs utilisés

- Acide sulfurique H_2SO_4 ($d=1.84$) ;
- Phénol C_6H_6O ;
- Ammoniaque NH_3 ;
- Nitrate de potassium KNO_3 ;

Préparation du réactif sulfophénique

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

Courbe d'étalonnage

- Préparer une solution étalon de 1g/L de NO_3^{2-} ;
- Réaliser des dilutions de manière à obtenir des solutions de concentrations 10, 30, 50, 70, 90 et 100 mg/L ;
- Prélever à l'aide d'une pipette 5ml d'échantillon et l'introduire dans un bécher ;
- Evaporer à sec ;
- Laisser refroidir et ajouter 2ml du réactif sulfophénique ;
- Attendre 10min et ajouter ensuite 10ml d'eau distillée et un volume d'ammoniaque de 10 à 15 ml qui dévoile une coloration jaune, compléter à 50ml avec de l'eau distillée ;

- Réaliser la lecture sur le spectromètre à la longueur d'onde $\lambda=440$ nm ;

Les résultats sont Consignés dans le tableau ci-dessous :

DO	0	0.050	0.196	0.306	0.392	0.542	0.598
NO ₃ ²⁻ (mg/L)	0	10.000	30.000	50.000	70.000	90.000	100.000

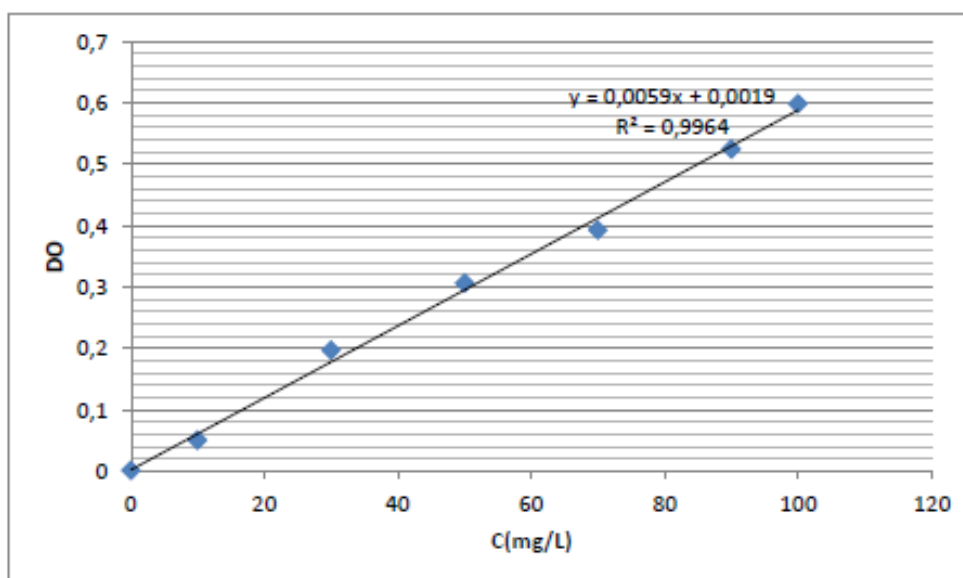


Figure 2.2 : Courbe d'étalonnage des Nitrates

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

2.3. Dosage de l'azote ammoniacal

Réactifs utilisés

- Iodure de potassium KI ;
- Dichlorure de mercure HgCl_2 ;
- Hydroxide de sodium NaOH ;
- Tartrate double de potassium et de sodium ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa}, 4\text{H}_2\text{O}$) ;
- Chlorure d'ammonium NH_4Cl ;

Préparation du réactif Nessler

- Dissoudre 50 g d'iodure de potassium dans 35ml d'eau distillée ;
- Ajouter une quantité suffisante de solution saturée de dichlorure de mercure jusqu'à ce qu'un léger précipité subsiste ; introduire 400ml de solution d'hydroxyde de sodium 9N ;

- Ajuster le volume à 1L ;
- Laisser reposer, décanter.

Préparation du tartrate double de potassium et de sodium

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

Préparation de la solution étalon azote ammoniacal (10 mg/L de NH₄⁺)

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

Courbe d'étalonnage

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

Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous :

DO	0	0.003	0.006	0.014	0.029	0.04	0.054	0.060
NH₄⁺(mg/L)	0	0.200	0.400	1.000	2.000	3.000	4.000	5.000

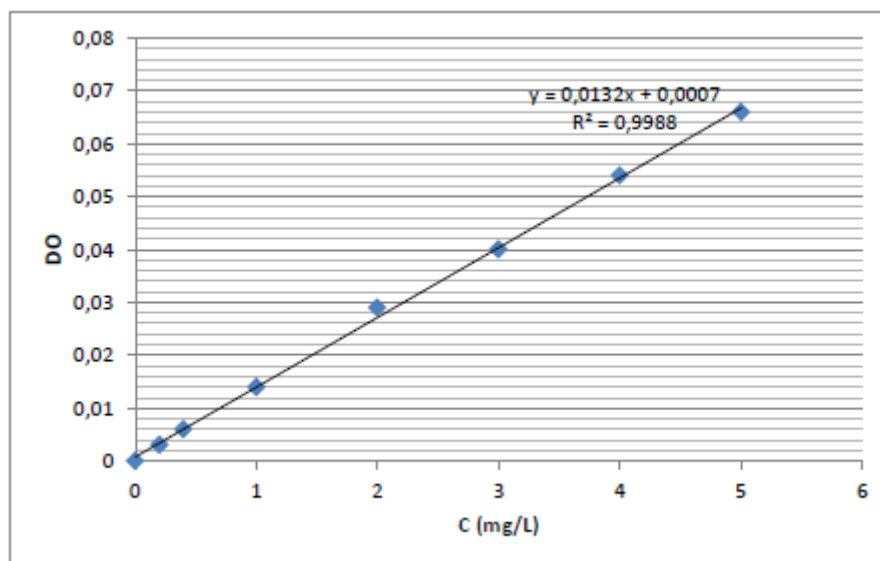


Figure 2.3 : courbe d'étalonnage de l'azote Ammoniacal

2.4. Dosage du Phosphore

Réactifs utilisés

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

Préparation de la solution molybdate acide

- Dissoudre 13g de tartrate d'antimoine et de potassium dans 100ml d'eau distillée
- Diluer 230ml de H_2SO_4 (9N) dans 70 ml d'eau distillée puis l'ajouter à la solution précédente.
- Ajouter au mélange la solution suivante : dissoudre 0.35g de paramolybdate d'ammonium dans 100ml d'eau distillée.

Préparation de la solution ascorbique

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

Préparation de la solution étalon

- Dissoudre 0.2197 g de KH_2PO_4 dans 800 ml d'eau distillée, ajouter 10 ml d'acide sulfurique (4.5 M) puis compléter à 1000ml avec de l'eau distillée (solution mère 50mg/L de P) ;
- Préparer une solution fille à 2mg/L.

Courbe d'étalonnage

- Dans une série de fioles jaugées de 50ml, faites une dilution de la solution fille(2mg/L) correspondant aux concentrations suivantes : 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 mg/L ;
- Ajuster à 50ml de l'eau distillée, puis prélever de chaque fiole un volume équivalent à 40ml ;
- Ajouter 1ml de la solution d'acide ascorbique+ 2ml de la solution e molybdate acide
- Une couleur bleue apparaîtra, attendre 30 min, la lecture des densités optiques peut s'effectuer à l'aide d'un spectromètre à une longueur d'onde égale à 880nm ;

Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous :

DO	0	0.025	0.082	0.153	0.237	0.347	0.428
C(p)(mg/L)	0	0.2	0.4	1.1	2.0	4.0	5.0

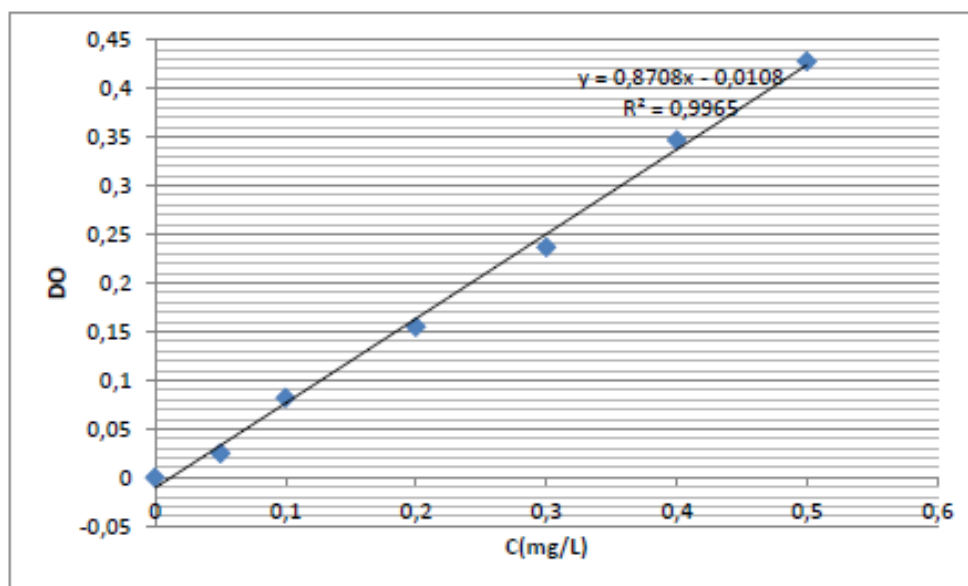


Figure 2.4 : Courbe d'étalonnage du Phosphore

Annexes 3 : les Hydrocarbures du sol

Extraction des Hydrocarbures du sol par ULTRASON

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

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