

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
Département du Génie de l'Environnement

**Projet de fin d'études pour l'obtention
du diplôme d'Ingénieur d'Etat
en Génie de l'Environnement**

**ETUDE DE LA MIGRATION DES
HAP DANS LE SOL
(CAS DU NAPHTALENE)**

Proposé par :

M^{lle} j. Arrar

Etudié par :

M^r BOURENANE CEHRIF

Younes

Soutenu le : 02/07/2013

Devant le jury composé de :

M^r A.Namane

M^{lle} j. Arrar

M^{lle} F.K. KIES

Mr. A. CHERGUI

Président

Promotrice

Examinatrice

Examineur

Promotion 2013

DÉDICACES 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 sœurs : Meriem, Samah
et surtout Imen

A mes frères bien aimés : Chems-Eddine, Mohamed et le petit
Ahmed

A toute ma famille de Bordj bouariridj

Aux meilleurs amis du monde : Yousef, Hamza, Ayoub
Et Kawthar

A tous mes amis de, Alger,

A tous mes camarades de la promotion 2012/2013

Remerciements

On remercie tout d'abord ALLAH le tout puissant de nous avoir donné le courage de surmonter les moments les plus difficiles de notre vie et la volonté de mener à terme ce travail.

De ce fait, remercier, c'est le plaisir de se souvenir de tous ceux qui, par leurs encouragements, leur disponibilité, leur amitié et leurs compétences, ont su créer un cadre de recherche nous ayant permis de finaliser notre étude.

Les premiers gens qui méritent le grand remerciement se sont nos parents qui nous ont fourni durant toute nos études, de tout ce que nous avons besoin. Que DIEU les protège.

On tient à remercier chaleureusement, notre promotrice Dr. J. ARRAR maître de conférences au département de génie de l'environnement à l'E.N.P. pour son encadrement tout d'abord, sa patience, sa gentillesse, de ses conseils et de ses remarques avisés pour que ce travail puisse être mené à terme.

On remercie également Mr BOUJEMAA et Mr KABLI Mr ALLALI pour leur soutien moral et sa présence durant tout le long de notre étude.

On remercie également Mme. MOUHELBI qui à mis a notre disposition tous les moyens matériels dont il disposait pour que nous puissions réaliser ce travail dans les meilleurs conditions possibles.

Toute notre gratitude s'adresse à Mlle. F .KIES enseignante au département de génie de chimie à l'E.N.P pour sa gentillesse, sa présence et son aide durant tout le long de notre étude.

On remercier vivement le technicien du laboratoire de Génie minier Mr. Jaafer pour son bon humeur et son aide.

يهدف هذا العمل إلى دراسة ضواهر تنقل الملوثات في التربة. الملوث في الأرض إما أن يمتص في التربة أو يتنقل عبر التربة ليلوث المياه الباطنية.

البحث أضيء على القدرة التي تمتلكها التربة ليثبت النفتالين اولا عرضنا خصائص الفيزيوكيميائية و البيولوجية للتربة, كذلك طبيعة النفتالين. ثانيا, تطرقنا إلى دراسةأثر نوع التربة, ارتفاع محلول الفينول, إنخفاض النفاذية, والفعالية البيولوجية على التربة لامتصاص النفتالين.

الكلمات المفتاحية: الامتصاص , تثبيت , تنقل ,

Résumé

Le but de ce travail est l'étude des phénomènes de migration de polluants dans un sol. Le polluant se trouvant dans le sol est soit fixé par le sol où se déplace à travers le sol et pollue les eaux souterraines.

L'étude est focalisée sur la capacité que possède le sol à retenir le naphthalène . En premier lieu, le sol est caractérisé par ces paramètres physicochimiques et biologiques ainsi que la nature de polluant. En second lieu, on a étudié l'influence de granulométrie de sol, le type du sol, l'activité biologique, sur la rétention du naphthalène

Mots clés : adsorption, rétention, migration,

Abstract

The goal of this work is to study the phenomena of transfer of pollutants in a ground. The pollutant being in the ground is fixed by the ground or moves across the ground and pollutes underground water.

The study is focused on the capacity which has the ground to retain the naphthalene. Initially, the ground is characterized by these physic-chemicals and biological parameters as well as the nature of pollutant. the type of the ground, the biological activity, the height of the naphthalene solution on the kinetics of retention.

Keywords: adsorption, retention, migration

SOMMAIRE

Introduction générale

Partie I : Étude bibliographique

<i>I: Le sol</i> :.....	11
I-1 Définition et genèse	11
I-2 Les constituants du sol	11
I-3 Propriétés physico chimiques des sols	12
<i>II : Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)</i>	13
II.1 Définitions :.....	13
II.2 Origines des HAP.....	13
II.3 Propriétés physico-chimiques des HAP.....	14
II.4 Pollution des sols par les HAP.....	15
II.5 Devenir des HAP dans l'environnement et le sol.....	16
II.6. Le comportement hydraulique d'un sol pollué par les HAP.....	19
III.7. Utilisation de traceurs de l'écoulement.....	19

Partie III : Matériel et méthodes

III. Mise au point du dispositif d'étude.....	21
III. 1. Les colonnes.....	21
III.2. Sol.....	24
III.2.1. Prélèvement.....	24
III.2.2. Tamisage.....	24
III 2 3 La texture	25
III.2.4. Masse volumique.....	25
III.2.5. Conductivité hydraulique.....	26
III.2.6. pH.....	27
III.2.7. Conductivité.....	27
III.2.8. Humidité.....	27
III.2.9. Matière organique totale.....	28
III.2.10. Carbone organique.....	28
III.3. Dosage du Calcium.....	29
III.4. Dosage du Naphtalène.....	29
III.5. Adsorption du naphtalène sur le sol.....	30

Partie IV : résultat et discussion

IV.1. Etude de sol.....	33
IV.2. Hydrodynamique.....	34
IV.3. Influence du sol sur le débit de percolation du traceur.....	39

IV.4. Le lessivage.....	40
IV. VI.5. Adsorption du naphthalène en mode batch.....	41
IV.5.1.Influence de la latière organique sur l’adsorption du naphthalène.....	41
IV.5.2. Influence de la granulométrie du sol sur l’adsorption du naphthalène.....	42
IV.5.3.Influence de la biomasse.....	43
IV.6.Etude de la cinétique.....	44
IV.7. Etude de l’adsorption du naphthalène sur colonnes.....	52
IV.7.1.Influence de la matière organique sur.....	52
IV.7.2.Influence de la granulométrie.....	53
IV.7.3. Influence de la biomasse.....	54

Conclusion

Nomenclature

ABREVIATION

$C_{10}H_8$: Naphtalène.

HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques.

SNS:sol non stérile.

SS: sol stérile.

Lettres latines

Hu : Taux d'humidité (kg d'eau/kg de matière humide).....(%)

MO : Matière organique (kg de MO/kg de solide)..... (%)

CO : Carbone organique.....(%)

Q : Débit d'air de la pompe.....(mL/s)

d_p : Diamètre moyen des particules.....(μm)

C : Différentes concentrations de la gamme étalon de la courbe d'étalonnage...(mg/L)

T : Température.....($^{\circ}\text{C}$)

b : Constante de Langmuir.

C: Concentration du soluté en solution à l'équilibre (mg/L).

C_{nf} : Constantes de Freundlich.

C.O : Taux Carbone organique (%).

H : Hauteur des colonnes (m).

K : Perméabilité à la saturation ou la conductivité hydraulique (m/s).

K_d : Coefficient de distribution ou de partage (L/Kg).

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

t:Temps.....(s,j)

Volume de la solution de Mohr utilisé pour doser l'échantillon de sol.....(mL)

Y : Volume de la solution de sel de Mohr utilisé pour le dosage du témoin.....(mL)

Lettres grecques

ε : Porosité du solide.

ρ_s : Masse volumique du solide.....(g/cm^3)

λ : Longueur d'onde.....(nm)

Listes des figures

Figure 1 : Structures du naphthalène et de l'anthracène

Figure N°2 : schéma de l'installation.

Figure 3: Schématisation du système expérimentale.

Figure N 4: La distribution granulométrique cumulée des particules du sol

Figure N 5 : triangle texturale

Figure N°6 : Courbes d'élution des ions chlorures dosés par mesure de la conductivité électrique

Figure N°7 : Courbes d'élution des ions chlorures dosés par conductivité électrique

Figure N°8 : Courbes d'élution des ions chlorures dosés par mesure de la conductivité électrique, lors du traçage avec la colonne (3) et (2).

Figure N°9 : Evolution dans le temps des débits de percolât pour les quatre colonnes de sol.

Figure N°10: Evolution temporelle de la conductivité électrique CaCl_2 dans le percolât au cours de lessivage

Figure N°11 : Evolution temporelle de la quantité du naphthalène adsorbé

Figure N°12: Evolution temporelle de la quantité du naphthalène adsorbé

Figure N°13 : Quantité du naphthalène adsorbé en fonction du temps pour un sol stérile et un sol normale.

Figure N°14 a : modélisation de la cinétique d'adsorption du naphthalène sur le sol normale en utilisant la cinétique de pseudo-premier ordre.

Figure N°14 b : modélisation de la cinétique d'adsorption du naphthalène sur le sol normale en utilisant la cinétique de pseudo-premier ordre.

Figure N°14 c : modélisation de la cinétique d'adsorption du naphthalène sur le sol normale en utilisant la cinétique de pseudo-premier ordre.

Figure N°14 d : modélisation de la cinétique d'adsorption du naphthalène sur le sol normale en utilisant la cinétique de pseudo-premier ordre.

Figure N°15 a : modélisation de la cinétique d'adsorption du naphthalène sur le sol normale en utilisant la cinétique de pseudo-premier ordre.

Figure N°15 b : modélisation de la cinétique d'adsorption du naphthalène sur le sol normale en utilisant la cinétique de pseudo-premier ordre.

Figure N°15 c :modélisation de la cinétique d'adsorption du naphthalène sur le sol normale en utilisant la cinétique de pseudo-premier ordre.

Figure N°15 d :modélisation de la cinétique d'adsorption du naphthalène sur le sol normale en utilisant la cinétique de pseudo-premier ordre.

FigureN°16 : Comparaison entre la cinétique d'adsorption expérimentale et les modèles théoriques pour le SNS avec MO <2000µm .

Figur N°17 : Comparaison entre la cinétique d'adsorption expérimentale et les modèles théoriques pour le sol sans MO.

Figure N° 20 : Courbes de percolation du naphthalène à 40 mg L⁻¹ (débit: 0,68 ml* min⁻¹) dans un sol sans matière organique et un sol normale.

Figure N° 21: Courbes de percolation du naphthalène à 40 mg L⁻¹ (débit : 0,68 ml min⁻¹) dans un sol sableux et un sol normale

Figure N° 22 : Courbes de percolation du naphthalène à 40mg L⁻¹ (débit : 0,68 ml min⁻¹) dans un sol stérile et un sol normale.

Listes des tableaux

Tableau I: Propriétés physico-chimiques des HAP [10-11]

Tableau.N 2: les paramètres physico-chimiques qui caractérisent le sol utilisé.

Tableau N 3: Comparaison des temps de saturation et de purge de traceur CaCl_2

Tableau N 4 :influence de la MO sur la quantité de naphtalène adsorbée et temps d'équilibre

Tableau N°5 : influence de la texture sur la quantité de naphtalène adsorbé et du temps d'équilibre

Tableau N 6 :comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs theoriques

Introduction générale

La pollution du sol est à l'origine de la contamination de sous sol et des eaux souterraines, elle est considérée comme une source de risques permanents pour l'être humain et l'environnement ou l'eau est l'un des principaux facteurs de diffusion de la pollution.

Le sol se trouvant être le réceptacle direct de ces polluants, leur comportement dans le sol conditionne alors leur passage dans les eaux souterraines. Il est donc primordial d'étudier le parcours de ces polluants pour prévoir leur devenir. En effet, il est important de prévoir leur potentiel de transformation dans le sol, d'adsorption sur le sol ou de migration (lixiviation) vers les eaux souterraines pour évaluer les risques qui pèsent sur les ressources en eau et agir en conséquence .

La connaissance et la compréhension des mécanismes de transfert de ces polluants dans le sol vers les eaux souterraines jouent donc un rôle aussi important que l'identification de la présence de ces polluants dans le sol et leur quantification.

La prédiction quantitative du devenir de ces polluants dans le sol nécessite donc une évaluation de leur rétention et de leur transport dans le sol en fonction d'un certain nombre de paramètres, des conditions d'écoulement et du type de sol étudié. Une étude de ces processus en mode dynamique à l'échelle macroscopique d'une colonne de sol, puis d'une parcelle de terrain s'avère donc nécessaire.

Le présent mémoire s'effectue en trois chapitres. Le premier se structure par une synthèse bibliographique dont la caractérisation du sol par ses propriétés physico-chimiques, dénomination de la pollution du sol, nom saturée et les différents mécanismes régissant le devenir des contaminants organiques dans le sol et en termine par les différents modèles de transport du polluant dans la matrice solide.

Dans le second chapitre, le montage expérimental réalisé serait présenté, les différentes méthodes de mesures et d'analyses des paramètres du sol et du polluant seront ainsi détaillées. Le troisième et dernier chapitre est consacré à la présentation et la discussion des résultats obtenus.

I Le sol

I-1 Définition et genèse :

Il existe plusieurs définitions pour le sol, selon le profil des spécialistes. D'une façon générale, on peut le définir comme étant la fine couche de surface de l'écorce terrestre qui participe directement au fonctionnement de la biosphère. C'est une couche où s'exerce une activité biologique significative. En dessous d'une profondeur de 1 à 2 m (dans le meilleur des cas), cette activité disparaît [1].

I-2 Les constituants du sol :

Les constituants du sol sont dans un état de division assez fine et intimement entremêlés qu'il est difficile de les séparer les uns des autres d'une manière satisfaisante [2].

I-2-1 Phase liquide :

La fraction liquide du sol est particulièrement connue pour sa fonction de transport des substances et de solubilisation de celles-ci. La teneur en eau d'un sol dépend fortement de sa texture donc de sa capacité de rétention, des remontées capillaires ainsi que des facteurs climatiques tels que les précipitations, l'évapotranspiration [1]. Cette eau est en interaction permanente avec l'atmosphère (infiltration des précipitations, échange avec les plantes, évapotranspiration...) [3].

I-2-2 Phase gazeuse :

Le sol étant un milieu poly-phasique, l'air occupe les pores abandonnés par le trajet de l'eau lors de son retrait et cette quantité de gaz dépend de l'humidité et de la texture du sol. Les gaz contenus dans le sol sont essentiellement de l'air et du gaz carbonique issu des activités biologiques du sol [3].

I-2-3 Phase solide :

Cette dernière comprend les fractions minérale et organique :

- ***Fraction minérale***

Les constituants minéraux du sol sont soit primaires, c'est-à-dire issus directement de l'altération de la roche mère, soit secondaires issus de la transformation physique et/ou chimique de ces minéraux primaires. Ce complexe résulte des sels (des carbonates de calcium ou de magnésium), des silicates (micas), et des colloïdes comme les hydroxydes de fer ou d'aluminium. Ainsi, ces éléments confèrent au sol une texture et une structure proportionnelle à la répartition de la taille des grains. [4]

- ***Fraction organique***

Cette partie du sol comprend la matière organique et la matière biologique (biomasse) [4]. La matière organique du sol «MO» est le produit de l'altération biologique provenant du métabolisme d'êtres vivants végétaux et animaux. Cette matière carbonée est composée

d'éléments principaux (C, H, O, N) et d'éléments secondaires (S, P, K, Ca, Mg) [1]. Ces «MO» sont multiples et se transforment sans cesse, puisque leur devenir est de redonner les substances ayant servi à les construire, pour servir à nouveau à l'édification de nouvelles MO [5]. La teneur en matières organiques dépend du type de sol [2].

La biomasse :

Les organismes vivants du sol participent activement à ses propriétés (type de sol, végétation, climat et activité humaine). L'abondance des êtres vivants dans le sol est considérable. On estime alors les bactéries à plus de 10 millions d'individus par gramme de sol [2], les champignons et les actinomycètes (micro-organismes très proches des bactéries) à pas loin de d'un million par gramme [2]. Les algues (végétaux eucaryotes chlorophylliens) sont par contre moins abondantes [2].

I-3 Propriétés physico chimiques des sols :

- **Texture :** elle précise la proportion des divers éléments physiques du sol. Le triangle des textures (sable – argile – limon) indique à quel type appartient le sol considéré. Cette analyse se fait par granulométrie qui est restreinte à un diamètre inférieur à 2mm, les fractions supérieures étant considérées comme cailloux et gravier. La détermination de la texture du sol se fait par référence aux :

Les sables fins : de 2 mm à 50 μm ;

Les limons : de 50 μm à 2 μm ;

La fraction argileuse : < à 2 μm [4]

- **Structure :** elle traduit la façon dont les particules terreuses sont disposées les unes par rapport aux autres. Elle résulte de la force de cohésion de l'argile et de l'humus qui tendent à agglomérer entre elles les particules

- **Porosité :** Les particules élémentaires et les agrégats que renferme le sol laissent des espaces lacunaires causés par des fissurations spontanées, le trajet des racines, de l'eau et des vers et dont la grandeur et la proportion varient avec l'architecture interne du sol, c'est-à-dire sa texture et sa structure. On désigne sous le nom de porosité le volume des espaces lacunaires remplis d'eau ou d'air exprimé en % du volume total du sol. [6]

- **Perméabilité :** ou aptitude d'un sol à laisser passer l'eau vers les couches inférieures dépend également de sa texture et de sa structure. Sa détermination est nécessaire au calcul des réseaux de drainage et on distingue deux types de roches du point de vue hydrogéologique : celle à perméabilité d'interstices, comme les sables et les graviers et celle à perméabilité de fissures dans le cas de la roche calcaire.

- **pH :** L'eau étant entièrement dissociée en ions OH⁻ et H⁺, chaque variation d'une unité de pH traduira une variation de concentration de H⁺ d'un facteur 10 vers les valeurs acides de pH <7 ou de valeurs alcalines de pH >7. Le pH des sols est une propriété chimique essentielle

qui détermine le comportement des éléments chimiques, mais aussi le comportement des êtres vivants (microflore et végétation).[6]

-

- **Potentiel Redox:** est réparti en quatre domaines selon [4]

- De 800 à 450 mv : L'oxygène est fortement présent et la nitrification est active

- De 450 à 0 mv : Le milieu devient pauvre en oxygène, ce qui ralentit la décomposition de la matière organique

- de 0 à -200 mv : Le milieu est anoxique, la matière organique se décompose par fermentation anaérobie et les sels ferreux s'accumulent

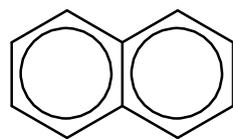
- de -200 à -300 mv : La réduction de sulfure d'hydrogène est totale, la matière organique fermente avec dégagement de méthane.

II Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)

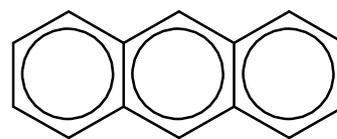
II.1 Définitions :

Les hydrocarbures sont des molécules qui ne contiennent que du carbone et de l'hydrogène [7]. Le terme « aromatique » sert à déduire la classe des composés qui comportent des cycles de type benzénique [9] Le plus simple hydrocarbure aromatique, benzène C_6H_6 fut découvert par Faraday en 1825 dans le gaz d'éclairage. En 1845, Hofmann l'isola du goudron de houille [8].

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont constitués d'au moins deux cycles aromatiques (cycles de type benzène). Le naphthalène qui comporte deux cycles accolés et l'anthracène qui comprend trois cycles (figure I.2), sont deux des plus simples molécules aromatiques polycycliques [9].



Naphtalène (NAP)



Anthracène (ANT)

Figure 1 : Structures du naphthalène et de l'anthracène

II.2 Origines des HAP

Les HAP proviennent principalement des processus de pyrolyse et en particulier de la combustion incomplète de matière organique. Ils sont surtout d'origine anthropique mais ils peuvent aussi être présents dans l'environnement de façon naturelle par l'intermédiaire des feux de forêts ou des volcans par exemple [10].

Toutefois, outre l'origine pyrolytique (qui est une source majoritaire), les HAP sont également introduits dans l'environnement par contamination par des produits pétroliers (raffinage, transport et pétrochimie notamment [11]).

II.3 Propriétés physico-chimiques essentielles des HAP

Les propriétés physico-chimiques des HAP présents dans l'environnement sont données dans le tableau I.1.

Tableau I: Propriétés physico-chimiques des HAP [10-11]

Propriétés HAP	Masse Molaire (g.mol ⁻¹)	Point de fusion (°C) [10]	Point d'ébullition (°C) [10]	Solubilité dans l'eau (mg.l ⁻¹) [10-11]	f _l /f _s ^(a) [11]	log K _{ow} ^(b) [10-11]	log K _{ow} ^(c) [10-11]
Naphtalène	128,2	80	218	32	3,53	3,35	3,37
Acénaphthylène	152,2	82	270	3,93	4,61		4,07
Acénaphène	154,2	93	279	3,42	4,71	3,92	
Fluorène	166,2	116	294	1,9	7,94	4,18	4,18
Phénanthrène	178,2	100	338	1,0	5,65	4,52	4,46
Anthracène	178,2	216	340	0,07	77,5	5,54	4,45
Fluoranthène	202	107	383	0,27	7,09	5,22	5,33
Pyrène Chrysène	202	150	393	0,16	19,8	5,18	5,32
Benzo(a)anthracène	228,2	254	441	0,006	189	5,79	5,61
-ne	228,2	156	435	0,0057	21,6		
Benzo(a)pyrène	252	179	496	0,0038	32,3	5,98	

^(a) rapport à 25°C des fugacités d'un HAP entre l'état liquide en surfusion et l'état solide :

$$F_l/F_s = \exp\{6.78(1-(T_f/T))\}$$

Où : T_f est le point de fusion du HAP et T la température du système

^(b) K_{ow} coefficient de partage K_{ow} d'un composé donné dans un système octanol/eau

Les HAP se subdivisent en deux groupes : les légers, dont la masse molaire est comprise entre 128 et 180 g.mol⁻¹ (HAP de moins de quatre cycles) et les lourds (au moins quatre cycles) ; dont les masses molaires varient de 200 à 280 g.mol⁻¹. Ils ont un point de fusion supérieur ou égal à 80°C et un point d'ébullition élevé, compris entre 200°C et 500°C, ce sont des composés semi volatils.

II.3.1 Solubilité

La solubilité correspond à la concentration du produit en phase aqueuse lorsque l'équilibre est atteint. La solubilité augmente avec la température et peut être un bon indicateur de la tendance d'un produit à être entraîné par les eaux du sol.

La solubilité des HAP est notable pour le naphtalène (32 mg.L⁻¹) mais décroît ensuite très rapidement avec l'augmentation du nombre de cycles aromatiques (160µ g.L⁻¹ pour le pyrène, 4µg.L⁻¹ pour le benzo (a) pyrène). Il en va de même pour leur volatilité [17].

La solubilité est également fonction de la fraction molaire de chaque composé dans le mélange de polluant, ainsi que de la teneur en matière organique MO de la phase particulaire [12].

II.3.2 Coefficient de partage octanol/eau (K_{ow})

Le coefficient de partage traduit la répartition d'une molécule d'un soluté entre la phase lipophile (octanol) et la phase hydrophile (eau). Ce coefficient donne une indication sur sa capacité à s'adsorber sur des surfaces hydrophobes. Par exemple, ce coefficient est un bon indicateur de la capacité des polluants à pénétrer les membranes biologiques qui sont des bicouches lipidiques, et donc à s'accumuler dans les organismes vivants.

II.3.3 Coefficient de partage du carbon organique :

Il représente la capacité des HAP à se lier à la matière organique du sol ou du sédiment [13] le K_{oc} peut être déterminé à partir du coefficient d'adsorption du sol K_d , selon la relation suivante :

$$K_d = f_{oc} * K_{oc}$$

Avec :

f_{oc} : la fraction en carbon organique.

Le K_{oc} peut être relié au coefficient de partage octanol/eau, tabulé pour de nombreux solutés organiques. Par exemple, la relation suivante a été proposée par (Karickhoff et al 1979) :

$$\log K_{oc} = 1.001 \log K_{ow} - 0.21$$

II.3.4 Toxicité des HAP

Le principal risque que présentent les HAP sur la santé, est leur capacité à induire le développement de cancer dans les organismes exposés. Ce risque est certainement l'un des plus anciennement connus, depuis la description des cancers de la peau et du scrotum des ramoneurs de cheminées [14].

Le benzo(a)pyrène est potentiellement le plus cancérigène. D'autres HAPs sont également reconnus comme étant fortement génotoxiques et cancérigènes, comme le fluoranthène, le benzo(b)fluoranthène, le benzo(k)fluoranthène, le chrysène, le benzo(g,h,i)pérylène et l'indéno(1,2,3-cd)pyrène [15].

Le naphthalène est peu toxique car, en général, l'ingestion d'une dose d'environ quatre grammes n'entraîne qu'une irritation des muqueuses et éventuellement quelques troubles neurobiologiques réversibles.

L'assimilation des HAP par l'homme se fait en général par :

- les voies respiratoires via l'inhalation de particules atmosphériques contaminées ou de fumées de cigarettes. Le taux d'absorption par les poumons dépend du type de HAP, de la taille et de la composition des particules sur lesquelles ils sont adsorbés ;

- le système digestif via l'ingestion de produits alimentaires contaminés notamment les produits grillés ou fumés. Le poisson fumé peut contenir jusqu'à 80µg d'HAP par kilogramme ;
- la peau .

Les personnes travaillant dans l'industrie du bois, dans des locaux confinés contenant des fourneaux ou utilisant du goudron ou de l'asphalte présentent un risque accru de cancer des poumons, de l'œsophage et de la peau [16].

II.4 Pollution des sols par les HAP

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

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

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

II.4.1 Risques environnementaux

Un sol pollué représente trois types de risques environnementaux:

- mise en contact direct des polluants avec l'occupant du sol (par exemple, jeux d'enfants sur un site pollué) ;
- lessivage des polluants par les eaux d'infiltration et transfert des polluants vers les eaux souterraines et superficielles (pollution possible des ressources en eaux) ;
- réintroduction des polluants dans la chaîne alimentaire par les végétaux et les organismes vivants du sol [20].

II.5 Devenir des HAP dans le sol

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

Deux modes de transport des HAP sont à envisager, par voie atmosphérique et par voie aqueuse [17]. Cependant, une bonne partie des émissions atmosphériques se déposent rapidement [18].

En effet, **Wild et Jones** (1995) estiment que 90 % des HAP émis dans l'environnement sont stockés dans les sols, ce chiffre ne prenant pas en compte les sites contaminés suite à des activités industrielles (usines à gaz, raffineries de pétrole ou usines de traitement de bois). Dans ce cas, la pollution s'étend vers les horizons les plus profonds du sol [18].

Le transport par voie aqueuse, quand à lui, implique notamment le lessivage des sols par les eaux de ruissellement et concerne ainsi les retombées atmosphériques particulières. Il concerne également les produits pétroliers directement répandus (sols, égouts).

Une fois déposés sur la couche superficielle du sol, les HAP sont susceptibles d'être affectés par certains phénomènes tels que la volatilisation, la migration, l'absorption par des plantes, l'adsorption à des particules de matière organique ou la dégradation microbiologique [19]

- La volatilisation ne semble avoir une influence que sur les HAP à deux et trois cycles [18].
- La migration des HAP de la couche superficielle vers les couches inférieures est un phénomène particulière minime dépendant des caractéristiques du sol et touchant de manière non sélective l'ensemble des HAP [19]
- L'élimination des HAP, suite à une absorption par les plantes, est très faible.
- **Wild et al.** (1992) ont montré que quelques HAP de bas poids moléculaire (phénanthrène, fluorène) peuvent se retrouver dans les végétaux, après analyse de plantes poussées sur des champs amendés au préalable. Les HAP trouvés dans les parties aériennes proviennent de dépôts atmosphériques tandis que les HAP retrouvés dans les racines et les tubercules peuvent être absorbés à partir du sol [19].
- Différents auteurs [19] ont noté que des concentrations élevées en HAP sont associées à des sols contenant des fortes teneurs en matière organique.
- La biodégradation semble être un des facteurs importants de l'évolution des HAP

Une fois dans le sol, les hydrocarbures y pénètrent. Ils migrent alors sous l'influence de la gravité. Au passage, les hydrocarbures vont remplir partiellement ou complètement l'espace poreux jusqu'à atteindre la limite de rétention du sol et continuer la progression vers le bas [20]. La profondeur finale atteinte ainsi que la forme de la zone contaminée dépendront de plusieurs facteurs dont les principaux sont :

- Le volume déversé.
- Le taux de déversement (fuite ponctuelle d'une conduite ou renversement d'un camion citerne).
- La capacité de rétention du sol.
- L'hétérogénéité des sols.
- La profondeur de la nappe phréatique et la frange capillaire.

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

II.5.1 Rétention dans le sol.

Les argiles et la matière organique dont les lignines, les composés humiques peuvent retenir les composés organiques dans le sol. Les interactions chimiques entre les solides peuvent être très complexes. Plus la molécule est grosse, mieux elle sera adsorbée. Les composés constitués de carbone, d'hydrogène, de brome, de chlore ou d'iode sont davantage hydrophobes que ceux composés d'azote, de soufre, d'oxygène ou de phosphore [3.]. L'hydrophobicité d'une molécule favorise son accumulation dans le sol. A l'inverse le

caractère hydrophile d'une molécule favorise sa lixiviation et donc son transfert vers la nappe. Grâce à ces propriétés d'adsorption et d'échange, dues à la présence de colloïdes minéraux et organiques, le sol peut retenir un grand nombre de substances très diverses.

Les polluants peuvent être piégés dans des structures argileuses, ou complexes avec des polymères organiques résistants à la biotransformation (lignines, composés humiques).

L'accumulation peut être due également à des conditions non favorables au développement des microorganismes (manque de nutriments par exemple). Les polluants et leurs produits de dégradation peuvent aussi être piégés temporairement par les végétaux, c'est le phénomène de bioaccumulation [3].

II.5.2 Transfert dans le sol

Les modalités de transfert vertical de l'eau dans les sols sont très importantes à prendre en compte mais elles sont également très complexes du fait de l'extrême variabilité et hétérogénéité des sols.

Lorsque la circulation se fait sous forme gravitaire dans des pores de taille supérieure à 100µm, les vitesses de filtration deviennent plus importantes, c'est le cas des sols sableux ou des sols ayant une bonne structure agrégée [13].

II.5.2.1 Transfert dans la zone non saturée

Le fluide polluant migre d'abord verticalement dans le milieu non saturé entre la surface du sol et la nappe, laissant dans son sillage des terrains imprégnés. Suivant sa volatilité, le polluant a tendance à plus ou moins diffuser dans la phase gazeuse du milieu non saturé. C'est notamment le cas des solvants chlorés et des hydrocarbures aromatiques [10].

La fraction soluble du produit polluant évolue avec le temps et la distance à la source, sous l'effet de la dilution, de la convection (entraînement directe par l'eau), de la dispersion due à la tortuosité des écoulements entre les particules de sol, et enfin de phénomènes de fixation ou de dégradation.

II.5.2.2 Evolution en milieu saturé

Une fois la surface piézométrique est franchie, la propagation du polluant ne rencontre pratiquement plus d'obstacles. Dans l'aquifère, en raison de la rareté ou de l'absence d'oxygène, de matières organiques et de microorganismes, le rôle épurateur est réduit, comparativement à la zone non saturée. La dispersion de soluté se fait à la verticale du foyer de contamination (zone non saturée), puis selon un étalement latéral dans le sens de l'écoulement de l'eau souterraine (zone saturée) [10].

Dans la nappe l'extension du panache de pollution dépend essentiellement de la direction et de la vitesse d'écoulement de l'eau mais aussi des caractéristiques du polluant.

II.6 Le comportement hydraulique d'un sol pollué par les HAP.

A partir d'une étude faite sur l'effet de la présence des HAP dans le sol, on constate que [19] :

- la présence de goudron, polluant hydrophobe diminue fortement la perméabilité naturelle d'un sol,
- la tendance générale au cours des essais de percolation est une diminution significative des valeurs de perméabilité à l'eau, généralement d'un facteur 10 entre le début et l'arrêt des essais,
- la teneur en eau initiale de mise en place et le compactage ont un rôle non négligeable dans l'évolution de la perméabilité.

Une première analyse des différents phénomènes induits lors des essais de percolation en colonnes, en cellules ou en perméamètre à charge variable a mis en évidence que dans un premier temps, l'écoulement au travers du sol pollué se fait de manière inter-graines. Puis, dans un deuxième temps, cet écoulement entraîne une désagrégation des grains et des agrégats pollués (l'écoulement se réalise alors de manière "intra-graines") et un colmatage rapide et progressif des pores.[19] Ainsi, l'aptitude du goudron à colmater les pores du sol bloque la libre circulation de l'eau au sein de la matrice et de ce fait, le transfert d'un fluide d'un milieu vers l'autre diminue fortement.

De plus, un sol pollué développe un comportement différent au niveau de ses propriétés mécaniques (modification de la courbe de compactage) par rapport à son équivalent non pollué, le sol pollué étant plus sensible aux variations de la teneur en eau (une variation très faible de la teneur en eau du sol non pollué conduit à une variation importante de la densité du matériau).

III.5. Utilisation de traceurs de l'écoulement

Afin de dissocier, dans l'étude de transfert ou migration de solutés, les mécanismes physico-chimiques et biologiques des mécanismes hydrodynamiques, on compare le transfert d'un traceur inerte avec celui d'un polluant, dans les mêmes conditions. Il est donc important de connaître les mécanismes de transfert d'un traceur inerte dans le sol pour ensuite étudier ceux du polluant [19]. La réalisation d'essais de traçage non réactif permet d'estimer plusieurs paramètres hydrodynamiques dans un sol tels que les vitesses de transport non réactif, les temps de séjour du traceur dans la colonne de sol, les teneurs en eau des colonnes et le taux de restitution du soluté utilisé [19]

Un traceur de l'écoulement de l'eau est toute molécule qui se comporte comme la molécule d'eau, c'est à dire qu'elle doit être non réactive, conservative avec la matrice solide et non dégradable [19] Un traceur permet de matérialiser les trajectoires des particules présentes dans l'eau ou mesurer des caractéristiques de l'écoulement telles que vitesse d'écoulement, temps de séjour, type d'écoulement

CHAPITRE III : Matériels et méthodes

Ce chapitre est consacré à décrire le dispositif expérimental utilisé et les méthodes de mesure utilisées pour la caractérisation du sol et du polluant considérés.

III. Mise au point du dispositif d'étude

L'étude bibliographique a permis de constater la variété et la diversité des dispositifs utilisés pour les études de transfert de solutés dans une colonne de sol. Cela a amené, dans le cadre de ce travail, à mettre au point et à tester un dispositif choisi, avec une alimentation en mode descendant, en recherchant la simplicité de mise en œuvre et l'efficacité.

Le dispositif comporte des colonnes, un support de colonnes, un système d'alimentation en eau des colonnes de sol et de contrôle du débit (figure N 3).

III. 1. Les colonnes

Ce sont des colonnes en verre de 2,5cm de diamètre et de hauteur comprise entre 40 et 80cm.

D'après la littérature, il ressort que le choix des dimensions des colonnes repose sur un compromis entre plusieurs facteurs. On doit assurer une hauteur (L) et un diamètre (D) acceptables pour une facilité de manipulation. De plus, un rapport $L / D \geq 3$ est recommandé [20] afin de limiter les effets de bord (ou effets de parois). Un diamètre suffisant doit limiter l'impact des effets de bords [21] et une hauteur suffisamment petite doit permettre de procéder à des essais d'une durée relativement courte avec un débit faible simulant la pluie.

Dans la présente étude, le choix des dimensions a été de plus conditionné par la disponibilité des colonnes. Le diamètre de la colonne est un paramètre très important. Les conditions optimales pour un test en colonne sont obtenues pour un diamètre au moins 10 fois supérieur au diamètre des particules [21].

Deux grilles en acier, entre lesquelles est introduit un tissu en nylon très fin pour empêcher la perte de particules de sol sont disposées au bas des colonnes. Ces dernières sont maintenues à la colonne par un anneau de serrage et surmontées d'une couche de billes de verre. Afin d'éviter le transport des particules fines de sol et permettre une bonne dispersion du soluté vers tout le sol, une autre couche de billes de verre est introduite au dessus du sol. Les deux couches (sol)/ (billes de verre) sont séparées par un filtre fin en plastique.

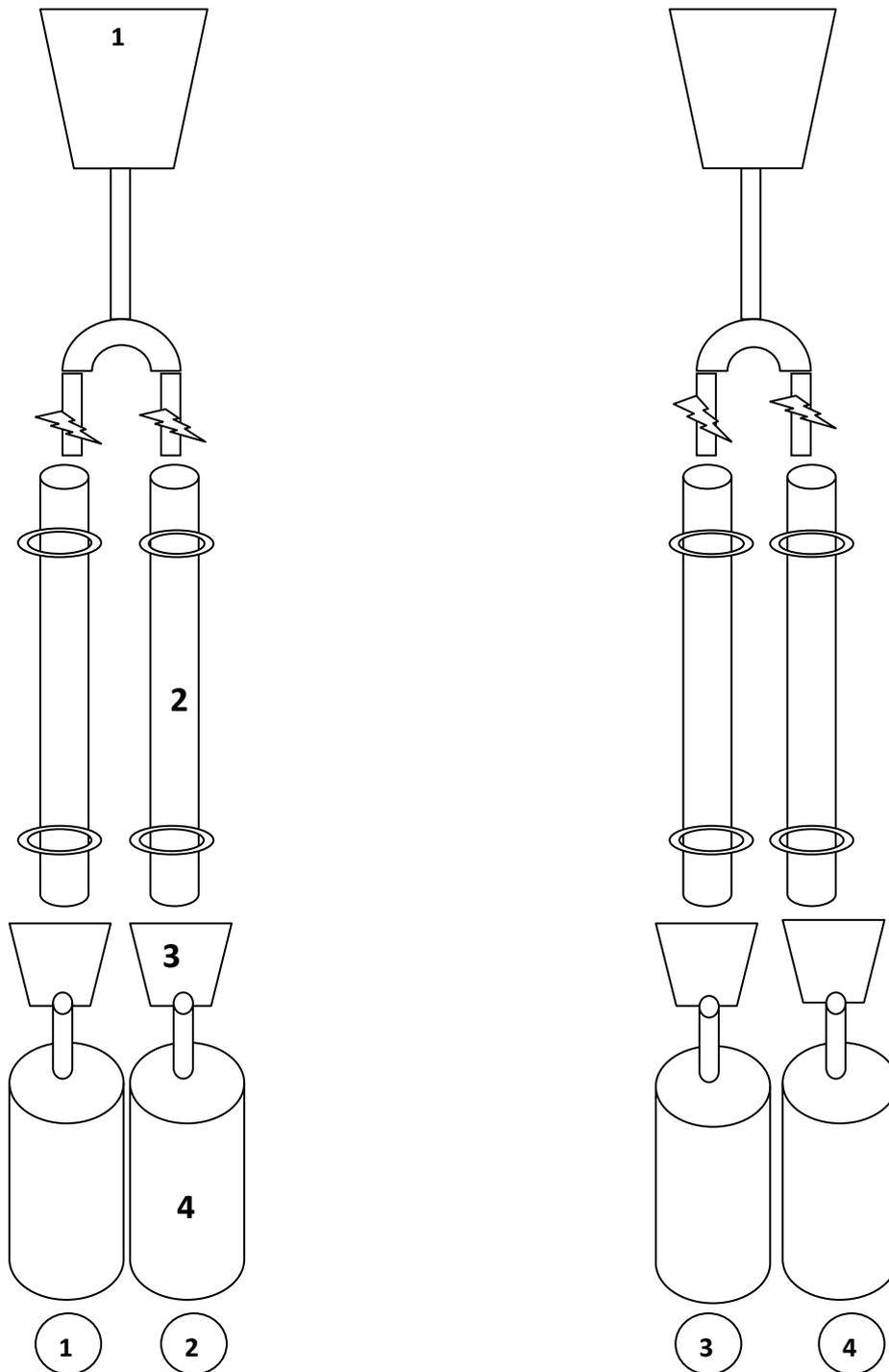


Figure N°2 : schéma de l'installation.

- (1) : bac de solution.
- (2) : colonne de diamètre intérieure (2.5 mm).
- (3) : Entonnoir.
- (4) : éprouvette graduée.

III.1.2. Remplissage des colonnes avec le sol

Les colonnes sont remplies par une quantité connue du sol séché à l'air libre (donc à teneur en eau réduite) et tamisé à 2 mm, sur une hauteur de 10cm. A partir de la masse

volumique et la porosité du sol, nous avons déduit la masse de sol à mettre en œuvre. La technique de remplissage adoptée consiste à introduire dans la colonne à l'aide d'un entonnoir par ajouts successifs et réguliers d'une même quantité de sol, correspondant à une même hauteur de 2,5 cm.

La colonne (1) : contient un sol sans MO de granulométrie inférieur à 2000 μm .

La colonne (2) : contient un sol stérile de granulométrie inférieur à 2000 μm .

La colonne (3) : contient un sol de granulométrie inférieur à 2000 μm .

La colonne (4) : contient un sol de granulométrie entre 630 et 2000 μm .

III.1.3. Le système d'alimentation

Dans le cadre de cette étude, le système à goutteurs a été adopté. L'alimentation se fait grâce à 2 bacs de volume (1.2 L). Des tubes en PVC ont été reliés à l'extrémité inférieure des bacs et une pince permet de réguler le débit. Les percolâts sont récupérés à intervalles de temps réguliers dans des éprouvettes graduées placées en dessous de chaque colonne (Figures N°3)

L'alimentation peut être en mode ascendant ou descendant selon la littérature. Pour ce travail, le mode descendant a été choisi car il permet de mieux se rapprocher des conditions sur terrain ; bien que le mode ascendant permette d'éviter d'avantage les flux préférentiels dans la colonne [23].

Par ailleurs, deux types d'appareils sont utilisés en général pour assurer une alimentation uniforme sur une surface plus ou moins grande, sans saturer la colonne:

-Les simulateurs à pulvérisateurs où l'eau est envoyée sous pression pour la pulvériser en gouttes imitant les pluies naturelles. Ces derniers sont utilisés pour les mesures sur terrain.

-Les systèmes à goutteurs pour lesquels l'eau s'écoule d'un récipient fermé par un grand nombre de goutteurs. Ces derniers peuvent être :

- Des tubes en verre, plastique ou métal;
- Des trous percés dans une plaque en plexiglas ;
- Des aiguilles hypodermiques fixées dans un support fermé.

Chaque goutteur produit des gouttes d'une même dimension, sans pression initiale. Seule la force de gravité permet leur descente.

III.1.4. Préparation des colonnes de sol pour les essais de percolation

Les techniques de préparation des colonnes de sol rencontrées dans la littérature comportent pratiquement toutes les mêmes étapes. Elles consistent en un traitement préalable du sol, un remplissage de la colonne, une phase de saturation suivie éventuellement d'un drainage de la colonne et enfin une phase de conditionnement, avant de passer aux essais de transferts de solutés dans la colonne de sol.

- **Mise en eau (ou humidification) des colonnes de sol** se fait durant 24 heures, par capillarité, en disposant le bas de la colonne dans un récipient contenant une solution de chlorure de calcium CaCl_2 10^{-2} M, en accord avec plusieurs études bibliographiques [24]. Le but principal de cette phase est de chasser au maximum l'air qui est contenu dans la colonne, afin d'éviter la formation de flux préférentiels durant les essais. Le haut de la colonne reste ouvert à la pression atmosphérique. Cette phase d'humidification peut être considérée comme étant une saturation naturelle, bien qu'il soit impossible d'atteindre la saturation totale par la présente méthode.
- **Drainage des colonnes de sol** suit l'étape précédente et permet d'atteindre un état où il n'y a plus d'écoulement (donc, plus de perte de masse). On peut donc supposer que la colonne a atteint un état d'équilibre hydrostatique, c'est-à-dire que la charge en eau dans le sol est constante [20]. Cette phase de drainage ne libère que la macroporosité, la microporosité et la mésoporosité restant occupées par la solution.

III.2. Sol

III.2.1. Prélèvement

Le sol étudié est issu d'un prélèvement effectué à l'Ecole Nationale Polytechnique au niveau du laboratoire. En raison de son état mouillé, le sol a été étalé à l'air libre pendant trois semaines pour être ensuite tamisé (< 2mm) puis homogénéisé par quartage pour éliminer tout problème d'hétérogénéité.

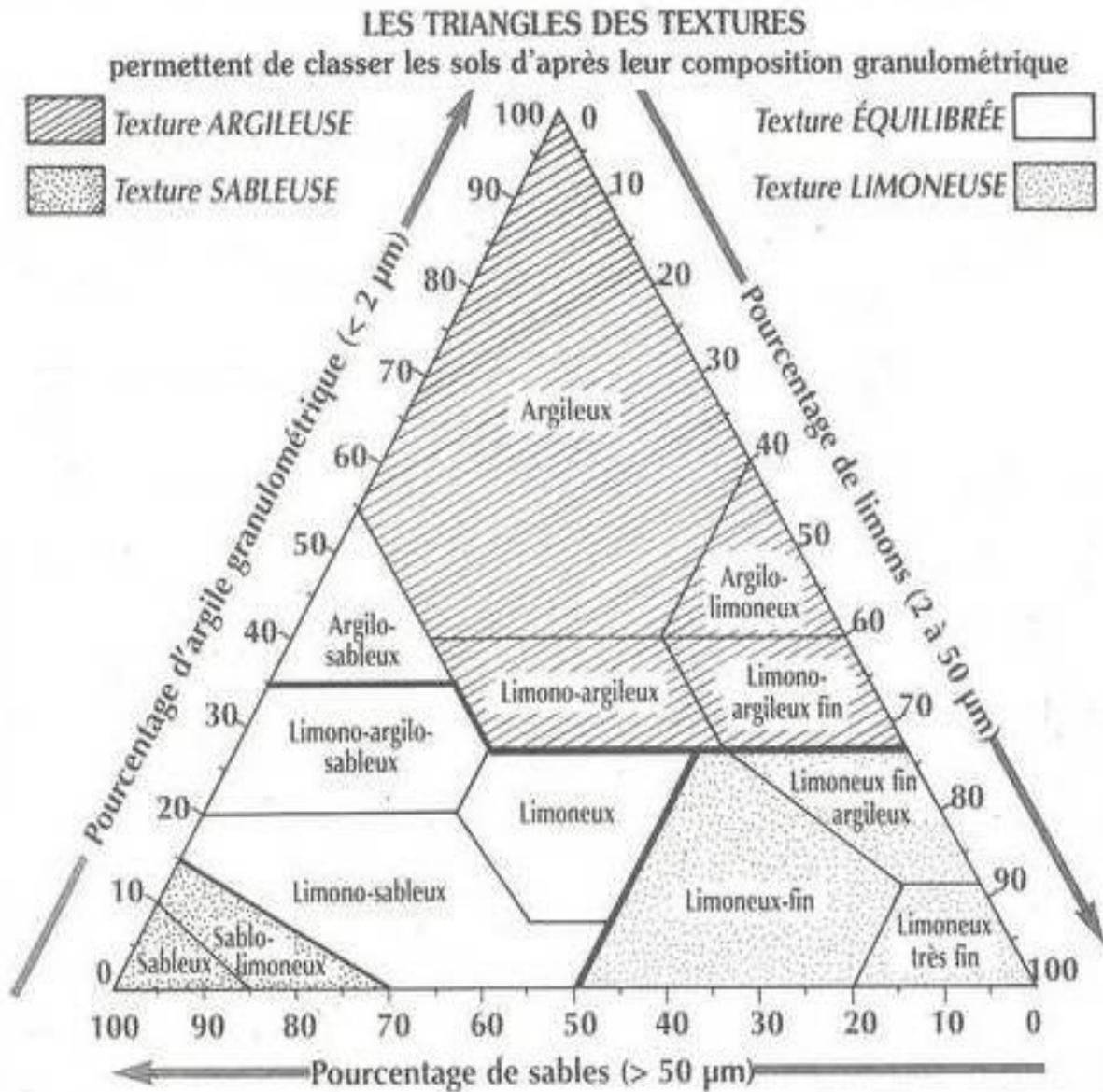
Une taille des grains de 2 mm a été choisie parce que c'est la fraction du sol généralement adoptée à laquelle sont effectuées les analyses chimiques de caractérisation du sol. Cette fraction du sol est aussi connue pour être celle qui réagit le plus avec les solutés et où l'adsorption est la plus importante [24].

III.2.2. Tamisage :

La répartition selon la taille est obtenue par l'analyse granulométrique par la méthode de tamisage par voie humide ou sèche (NFP 94-056). Cette opération consiste à placer un échantillon représentatif de particules de sol dans un appareil de tamisage comportant plusieurs tamis d'ouvertures déterminées (80-2000 μm) disposés dans le sens décroissant des ouvertures des mailles de haut en bas. Les particules dont les dimensions sont inférieures à celles des ouvertures traversent le tamis lorsqu'il est mis en vibration, alors que les plus grosses particules sont retenues. A la fin de l'opération, la masse du solide recueillie sur chacun des tamis est pesée.

Dans le cas des particules fines (<80 μm) une analyse par sédimentométrie selon la norme NFP 94-056.

II.2.3. La texture est déterminée à partir des pourcentages en argiles, limons et sable en référant au triangle textural



Le coefficient d'uniformité CU est un paramètre important qui peut être déterminé suivant la relation :

$$Cu = \frac{d_{60}}{d_{10}}$$

d_{60} :diamètre correspondant à 60% des particules du sol

d_{10} :diamètre correspondant à 10% des particules du sol

III.2.4. Masse volumique

La masse volumique d'un sol consiste à définir le poids de celui-ci par unité de volume. Elle est déterminée par la méthode de l'éprouvette graduée, dont le principe consiste à introduire une masse bien déterminée du solide dans une éprouvette graduée et à combler les interstices avec de l'eau jusqu'à un certain volume. La masse totale du système m_T ainsi obtenue est :

$$m_T = m_S + m_P + m_{ex} \quad (\text{II.2-4})$$

Et le volume total du solide immergé est :

$$v_T = v_S + v_P \quad (\text{II.2-5})$$

Avec :

m_T : masse totale (g) ;

m_S : masse du solide (g) ;

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

m_{ex} : masse de l'eau en excès (g) ;

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

v_S : volume du solide (cm^3) ;

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

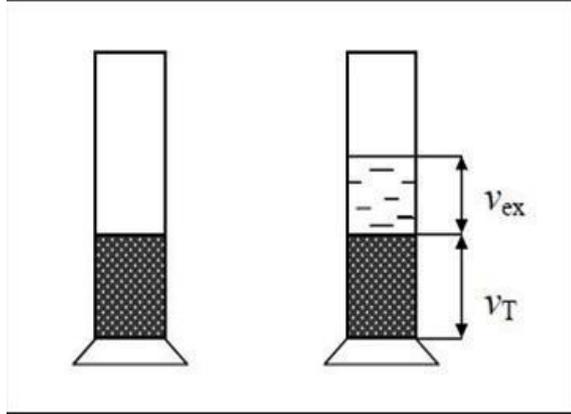
La masse volumique du solide ρ_s s'écrit alors :

$$\rho_s = m_S / v_S = m_S / v_T - v_P \quad (\text{II.2-6})$$

Avec :

$$v_P = (m_T - m_S - m_{ex}) / \rho_{eau} \quad (\text{II.2-7})$$

$$m_{ex} = v_{ex} \times \rho_{eau} \quad (\text{II.2-8})$$



III.2.5. Conductivité hydraulique

La mesure de la perméabilité est effectuée suivant la norme (XPP94-090-1) à l'aide d'un perméamètre. Une masse du sol est introduite dans un cylindre de dimensions bien définies, le principe de cette méthode consiste à faire passer l'eau à travers le tube dans la couche de sol jusqu'à une charge de saturation.

Calcul de la masse du sol introduite dans le cylindre :

$$m_s = \rho_s \cdot V_s$$

Où

m_s : Masse volumique du sol [M L^{-3}] ; V_s : Volume du cylindre [L^3].

Après, on calcule la perméabilité par la relation suivante :

$$K = 2.3 (s/S) \cdot \log(h_1/h_2) \cdot (H/t)$$

Avec

s : Section de tube ($3,30 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$) ;

S : Section du cylindre ($38,46 \text{ cm}^2$) ;

h_1 : Charge totale d'eau [L] ;

h_2 : Charge de saturation [L] ;

H: Hauteur de cylindre [L] ;

t:Temps de saturation [T].

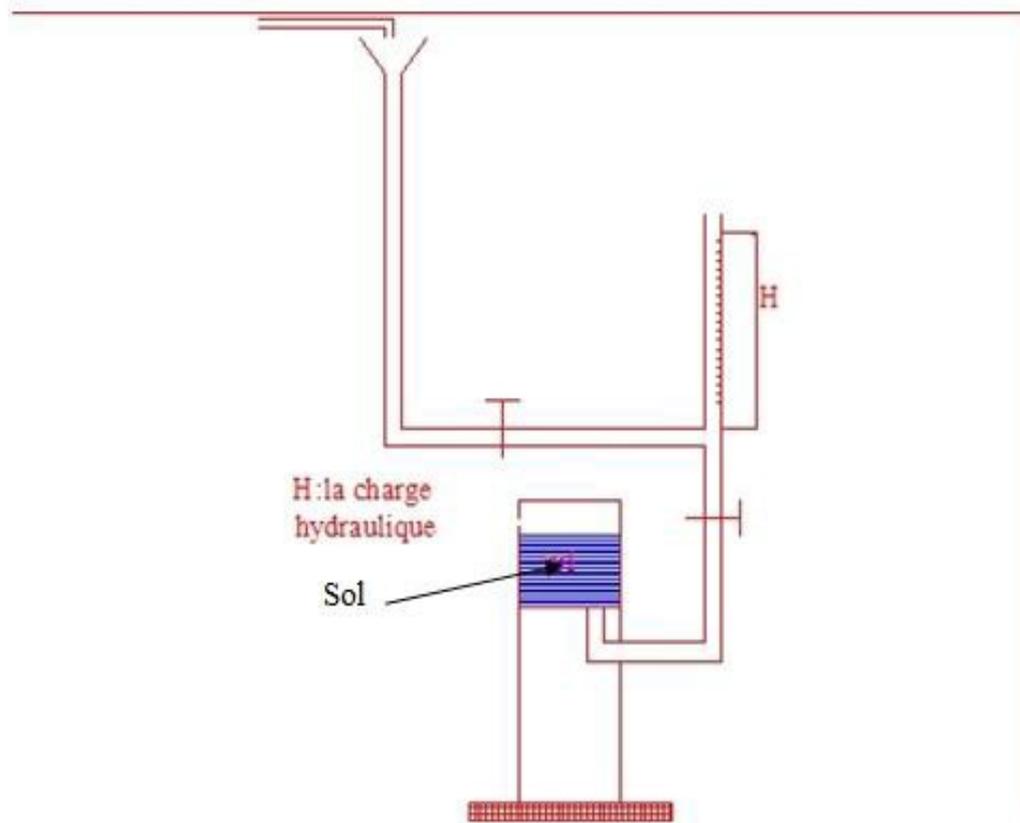


Figure 3: Schématisation du système expérimental.

III.2.6.pH

Le pH du sol est déterminé selon la norme (NF ISO 10 390) comme suit : 10g de sol est mélangée avec 25mL d'eau distillée dans un bécher haut de 100mL, 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.

III.2.7.Conductivité

On introduit 5g du sol dans un bécher avec 100mL d'eau distillée qu'on agite pendant 5 minutes et on laisse le mélange reposer pendant 24 heures. On effectue la lecture de la conductivité sur un conductimètre.

III.2.8.Humidité

L'humidité 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 :

$$Hu = (m_0 - m_1)/m_0$$

Avec :

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

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

III.2.9. Matière organique totale

La matière organique est mesurée selon la norme (NF-X31 071). Un échantillon de sol d'une masse bien précise est placé dans un bécher et mis dans l'étuve à 105°C pendant une heure, ensuite l'échantillon est introduit dans un four à 550°C pendant 20 minutes, la matière organique totale est égale à :

$$MO(\%) = [(m_2 - m_3)/m_1] * 100$$

Avec :

m_1 : masse initiale de prise d'essai (g) ;

m_2 : masse de la prise d'essai après séchage à l'étuve (g) ;

m_3 : masse de la prise d'essai après calcination au four (g) ;

MO : Matière organique

III.2.10. Carbone organique

Selon la méthode Anne (norme NF ISO 14235), la détermination de la teneur en matière organique MO d'un sol non pollué passe par le dosage du carbone organique du sol qui se fait par oxydation à chaud avec une solution de bichromate de potassium en milieu sulfurique (source de chaleur). La quantité de bichromate doit être en excès par rapport à la quantité nécessaire à l'oxydation du carbone organique du sol. L'excès de bichromate de potassium qui n'a pas réagi est ensuite titré par une solution de sel de Mohr en présence de diphénylamine.

Le carbone organique est calculé à partir de la relation suivante :

$$CO(\%) = \frac{(Y-X) * 0.615 * (100/V) * (100/P)}{1000}$$

Avec :

X : volume de la solution de sel de Mohr utilisé pour doser l'échantillon de sol (mL) ;

Y : volume de la solution de sel de Mohr utilisé pour le dosage du témoin (mL) ;

P : poids de la prise d'essai (g) ;

V : volume de l'aliquote (20mL) ;

CO : carbone organique

III.3. Dosage du Calcium :

Le dosage des ions chlorures se fait par mesure de la conductivité électrique (III.2.4).

III.4. Dosage du Naphtalène :

Le naphthalène ($C_{10}H_8$) est un solide cristallisé à odeur caractéristique de couleur blanche [10]. C'est un hydrocarbure aromatique polycyclique (HAP) et répertorié comme un composé organique semi-volatil (COSV) en raison de sa pression de vapeur de 0,087 mm Hg à 25 °C (le seuil retenu pour définir des composés organiques volatils est 0,1 mm Hg) [11]. Le naphthalène est principalement utilisé comme intermédiaire de synthèse dans la fabrication de nombreux composés organiques, notamment l'anhydride phtalique, les colorants azoïques, les naphthalènes sulfonates (plastifiant pour béton), les solvants, les insecticides. Il est également utilisé comme répulsif pour les mites, en pyrotechnie pour réaliser des effets spéciaux au cinéma [11].

La présence du naphthalène dans l'environnement provient principalement de la combustion du bois et des combustibles fossiles dans la maison, utilisations industrielles et aux déversements accidentels dans les sites de déchets dangereux.

III.4.1. Propriétés physico-chimiques du naphthalène

- Le naphthalène a une masse molaire de $128,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$,
- Une température d'ébullition de $217,9 \text{ }^\circ\text{C}$,
- Une densité à $20 \text{ }^\circ\text{C}$: 1,025 à 1,162.
- Un coefficient de partage octanol/eau $\log K_{ow}$ de 3,4.
- Une tension de vapeur de 10,5 Pa (à $25 \text{ }^\circ\text{C}$),
- Une température de fusion de $80,25^\circ\text{C}$,
- Une solubilité dans l'eau de $31,8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ à ($25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Afin d'augmenter sa solubilisation, on a introduit 40mg de naphthalène dans une solution de méthanol à 2% [10,11].

Le dosage du naphthalène se fait par une méthode spectrale dans le domaine de l'ultraviolet.

Le suivi de l'évolution de la concentration du naphthalène dans l'eau est effectué par analyse de l'absorbance des solutions à une longueur d'onde $\lambda_{max}=220 \text{ nm}$ déterminé à partir d'un balayage de la longueur d'onde entre 200 et 250 nm [10].

La méthode consiste à préparer des solutions étalons de naphthalène à des concentrations connues (0.1 ; 0.2 ; 0.3 ; 0.4 ; 0.5 ; 0.6 ; 0.7 ; 0.8 ; 0.9 et $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) et à mesurer les densités optiques (D.O) correspondantes.

On porte sur un graphe les valeurs de DO en fonction des concentrations des solutions de naphthalène. La pente du graphe ainsi obtenue nous permet de déterminer la concentration de la solution inconnue.

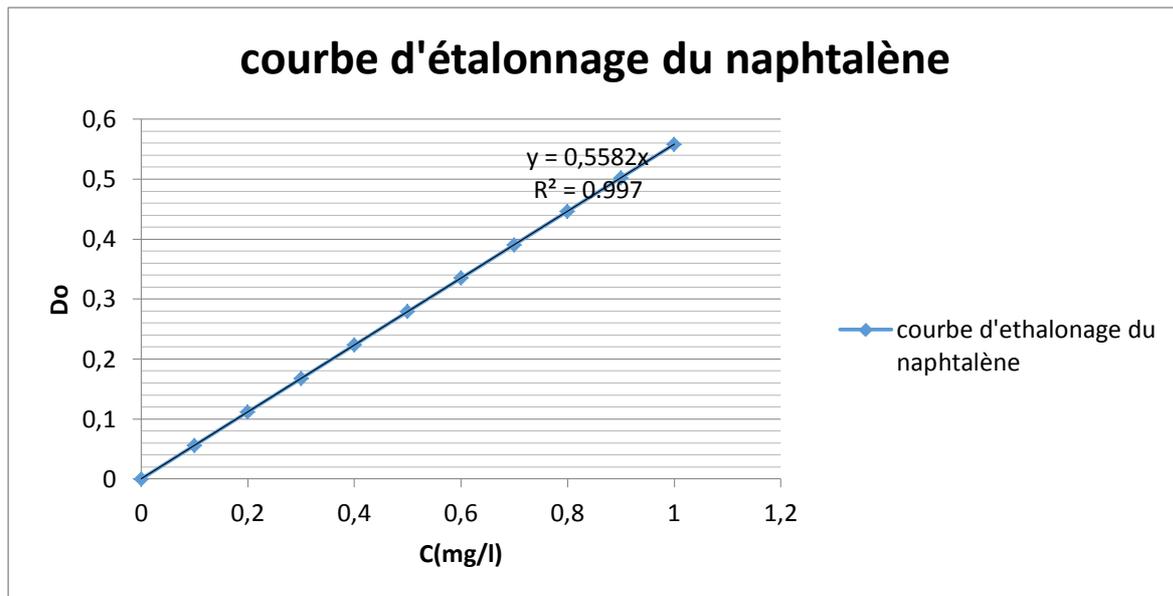


Figure N°11: Courbe d'étalonnage de la solution de naphthalène dans l'eau.

III.5. Adsorption du naphthalène sur le sol :

Afin de réaliser plusieurs essais d'adsorption simultanément et dans les mêmes conditions de température et de pression, nous avons utilisé un jar-test. Les essais d'adsorption ont été effectués dans des réacteurs fermés (bêchers de 800 ml), couverts d'aluminium pour éviter les réactions photochimiques et agités mécaniquement avec des agitateurs à pales (Figure N°12).

Ainsi, les essais sur jar-test ont été réalisés avec les conditions opératoires suivantes :

- Concentration initiale en adsorbat 40 mg/l
- Masse d'adsorbant (sol) = 50g ;
- Volume d'adsorbat (naphthalène) = 500 mL;
- Vitesse d'agitation (mécanique) = 250 trs/mn;
- Temps de contact= 120 mn ;
- pH=7,6
- Température = 22 °C.

Des échantillons de 10 ml sont prélevés à l'aide d'une seringue à des intervalles de temps bien définis. Le volume total prélevé, au niveau de chaque bêcher, ne dépasse pas les 10% du volume initial de manière à ne pas modifier le système étudié. Les échantillons prélevés sont centrifugés, le surnageant est dilué puis analysé par spectrophotométrie en *UV-Visible*. Connaissant la concentration, il est possible de déterminer la quantité de naphthalène adsorbée au fonction du temps à l'aide de la relation ci-dessous.

$$Q_{ads} = (C_0 - C) * V / M$$

avec :

Q_{qds} : quantité adsorbée (mg/g) ;

C_0 : concentration initiale en adsorbat (mg/L) ;
C : concentration en adsorbat a l'instant t (mg/L) ;
V: volume de la solution d'adsorbat(L);
M: masse de l'adsorbant (g)

Chapitre VI Résultats et discussion:

L'objectif de ce travail est d'étudier l'évolution temporelle de la teneur en polluant dans le cas d'une contamination accidentelle du sol et l'influence des quelques paramètres tels la matière organique, la granulométrie, du sol que nous avons simulé à l'échelle laboratoire.

Avant de procéder à la pollution du sol nous avons au préalable procédé à la caractérisation du sol étudié et à la détermination des propriétés hydrodynamique du sol en injectant une solution de chlorure de Calcium CaCl_2 $5 \cdot 10^{-2} \text{M}$ après saturation des colonnes de sol (III.2).

Des études de phénomènes de sorption en batch ont été réalisées au préalable pour déterminer la cinétique et le modèle d'adsorption.

Afin d'éliminer les ions chlorures dans les colonnes de sol un lessivage a été effectué avec de l'eau distillé et la pollution du sol a été ensuite réalisée en déversant une solution de 40mg/L. Le suivi de la migration du naphthalène a été à partir des mesures des teneurs en naphthalène dans les percolât récupérés à différents temps par spectrophotométrie UV. Des mesures de débits ont été également effectuées à la sortie des différentes colonnes.

IV.1.Etude de sol.

Le sol étudié est issu d'un prélèvement au niveau de l'école Nationale Polytechnique d'Alger (loin de toute source de contamination Le prélèvement est effectué selon la norme (NF X 31-100) dont le principe consiste à exécuter un certain nombre de prélèvements élémentaires dans une zone présumée homogène et une couche de profondeur de 30cm. Après séchage à l'air libre, le sol à été tamisé (<2mm) pour enlever tous les cailloux et autres débris et éviter les hétérogénéités.

L'analyse granulométrique du sol (<2mm) effectué au laboratoire LCTP et de Génie Civil de l'ENP a mis en évidence un sol sableux (80% de particules de sol entre 50 et 2000 μm) comme illustré sur la figure 7. La figure 8 illustre les résultats de la sédimentométrie de la fraction inférieure à 80 μm couplées à notre analyse granulométrique et donnés par le laboratoire LCTP selon les normes NFP 94-056 et 057. Il ressort de la figure 8 et des résultats de sédimentométrie l'absence d'argile et une teneur de (13%) en limons (32%) et sable (55%)

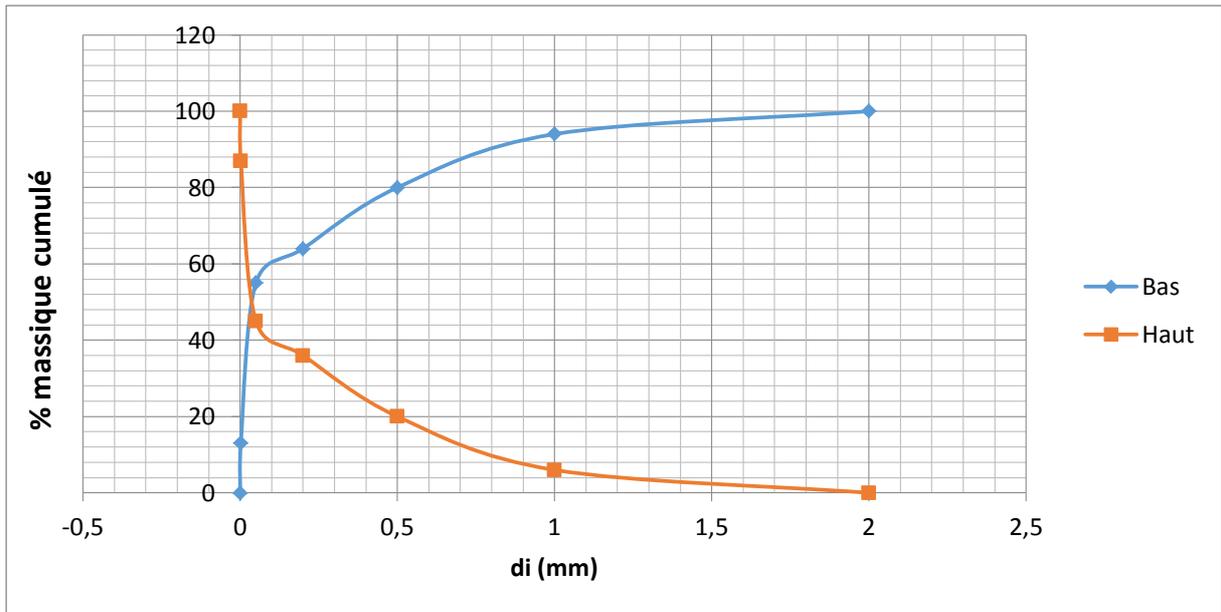


Figure N 4: La distribution granulométrique cumulée des particules du sol

La texture :

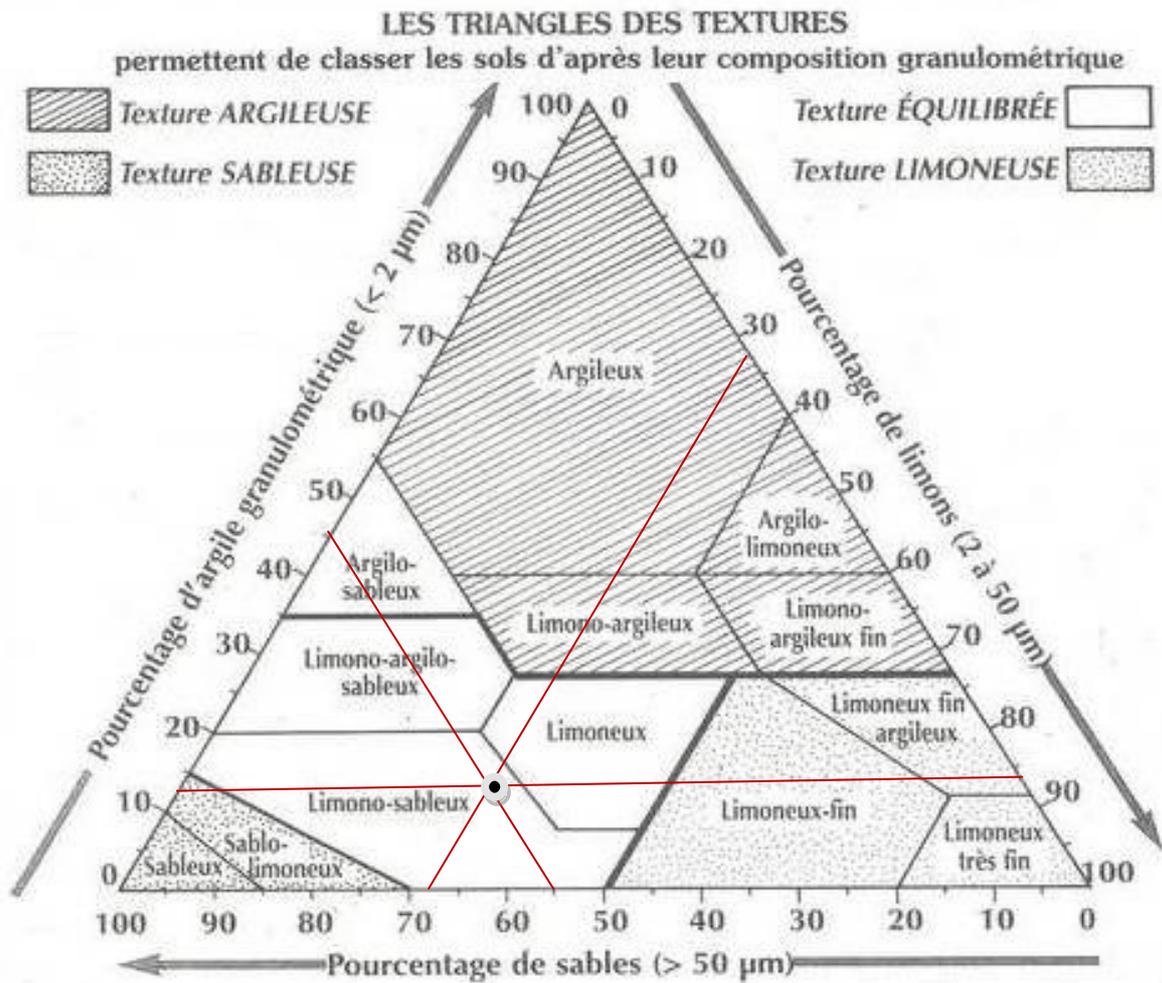


Figure N 5 ::triangle texturale

Tableau.N 2: les paramètres physico-chimiques qui caractérisent le sol utilisé.

Paramètres	Résultats	Paramètres	Résultats
pH à T =18°C	8,5	% du sable	55
Porosité (%)	40	% du limons	32
conductivité (μS)	600	% d'argile	13
Masse volumique (g/cm ³)	1.89	D ₆₀ (μm)	197.5
Humidité (%)	6.5	D ₁₀ (μm)	2
MO (%)	7.27	Cu (D ₆₀ /D ₁₀)	99
Carbone organique (%)	2.39	perméabilité (cm/s)	5.6*10 ⁻⁵

Les résultats de mesure de la perméabilité et de l'analyse granulométrique par voie humide et sédimentométrie (Laboratoire LCTP) couplés aux résultats de mesure effectués par tamisage par voie sèche (Laboratoire Génie Minier ENP) mettent en évidence un sol de texture limono-sableux. Le spectre granulométrique du sol étudié est très étalé CU supérieur à 2.5 et implique un sol non homogène.

IV.2. Hydrodynamique.

Des expériences préliminaires ont permis de mettre au point le protocole expérimental pour les essais de traçage et de transfert de solutés dans le sol étudié décrit précédemment.

IV.2.1. Influence de la matière organique du sol sur la percolation du traceur.

Dans ce cas nous avons considéré les colonnes (1) et (3) remplies de sol de granulométrie inférieure à $2000\mu\text{m}$ et dans le cas de la colonne (1) exempte de MO que nous avons alimenté avec une solution de $\text{CaCl}_2 \cdot 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ et un débit initial de $0,38 \pm 0,03 \text{ ml min}^{-1}$.

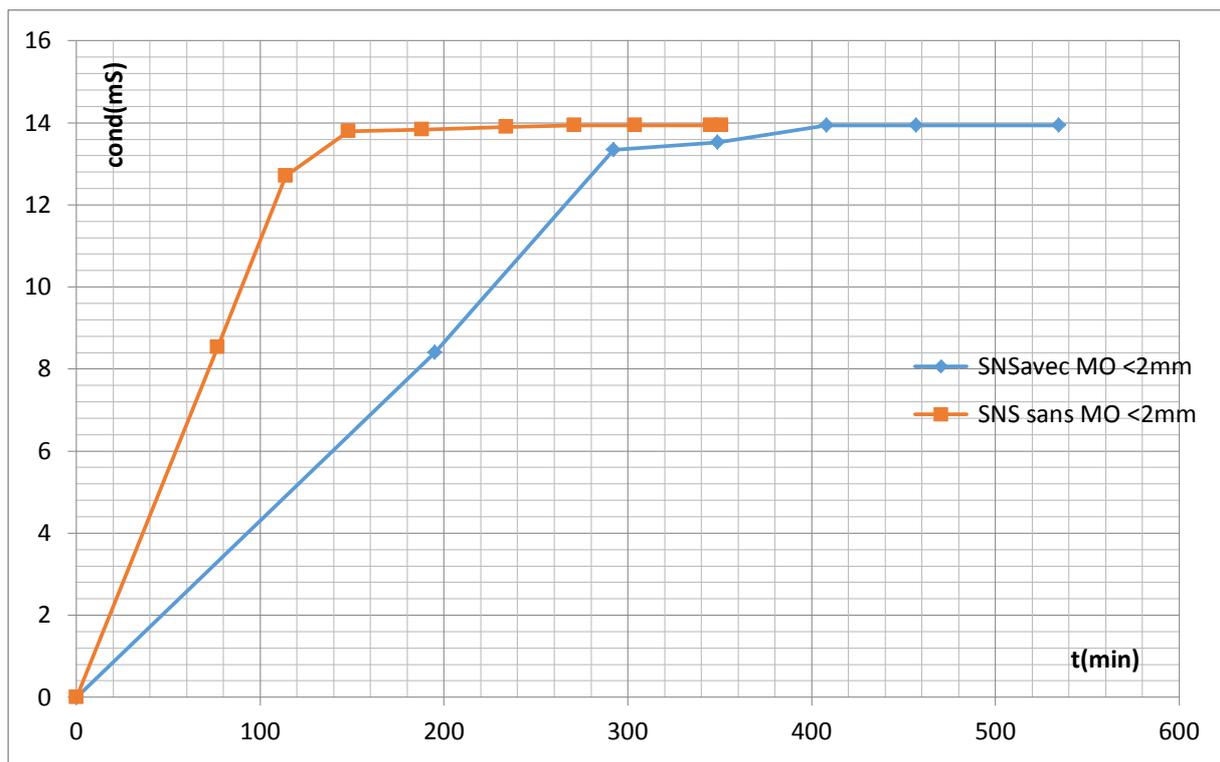


Figure N°6 : Courbes d'éluion des ions chlorures dosés par mesure de la conductivité électrique

Il ressort de la figure 6 que la conductivité électrique atteint un maximum de $13,9 \pm 0,1 \text{ mS}$ après 160 min et 420 min dans le cas des colonnes de sol respectives 3 sans MO et 1 avec MO.

A priori on pourrait attribuer ces différences à la présence ou l'absence de matière organique et un phénomène de rétention. Or dans le cas d'un traceur il n'y a pas de réactions physico-chimiques et de fait seul l'hétérogénéité du sol et la non similitude pourraient être à l'origine des temps de saturation. Une modification de la texture du sol suite au chauffage à 550 C pourrait également expliquer ce phénomène..

IV.2.2. Influence de la granulométrie du sol sur la percolation du traceur.

Dans ce cas nous avons considéré la colonne (3) remplie de sol de granulométrie inférieure à $2000\mu\text{m}$ et la colonne (4) remplie de sol de granulométrie compris entre 600 et $2000\mu\text{m}$ que nous avons alimentés avec une solution de $\text{CaCl}_2 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ et le même un débit initial de $0,38 \pm 0,03 \text{ ml min}^{-1}$.

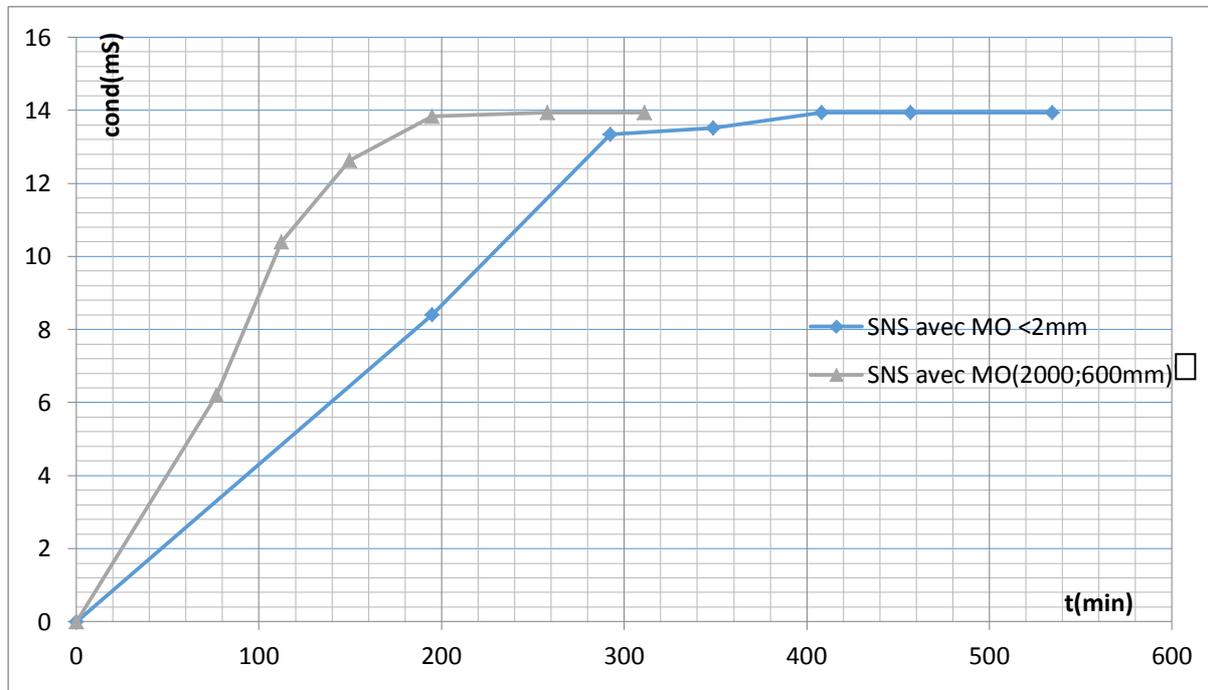


Figure N°7 : Courbes d'élution des ions chlorures dosés par conductivité électrique.

La Figure N°7 montre que pour la colonne (4) enregistre une conductivité électrique maximale de $13,9 \pm 0,1 \text{ mS}$ après 260min et dans le cas de la colonne (3) une valeur maximale de $13,9 \pm 0,1 \text{ mS}$ après 420min.

Il est toutefois à signaler que la conductivité électrique de la solution de traceur à $5 \times 10^{-2} \text{ M}$ est égale à $13,9 \text{ mS}$.

Ce résultat était prévisible dans la mesure où la percolation est plus rapide dans le cas d'un sol sableux comparé à celui dans un sol fin limono-sableux. Par ailleurs la porosité, l'homogénéité-hétérogénéité et le taux de compaction dans les colonnes affectent le temps de saturation et le mode d'écoulement. Il est clair que le type de sol joue un rôle important dans la détermination de mode d'écoulement des ions chlorures dans le sol.

IV.2.3. Influence de la biomasse du sol la percolation du traceur.

Dans ce cas nous avons considéré les colonnes (2) et (3) remplies de sol de même granulométrie inférieure à $2000\mu\text{m}$ stérile (2) et non stérile (3) que nous avons alimenté avec une solution de $\text{CaCl}_2 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ et le même un débit initial de $0,38 \pm 0,03 \text{ ml min}^{-1}$.

Le sol est stérilisé en utilisant biocide de l'azide de sodium $\text{NaN}_3 15 \times 10^{-3} \text{ M}$: l'échantillon de sol est mis dans la solution de biocide durant 24h pour une bonne élimination de biomasse du sol.

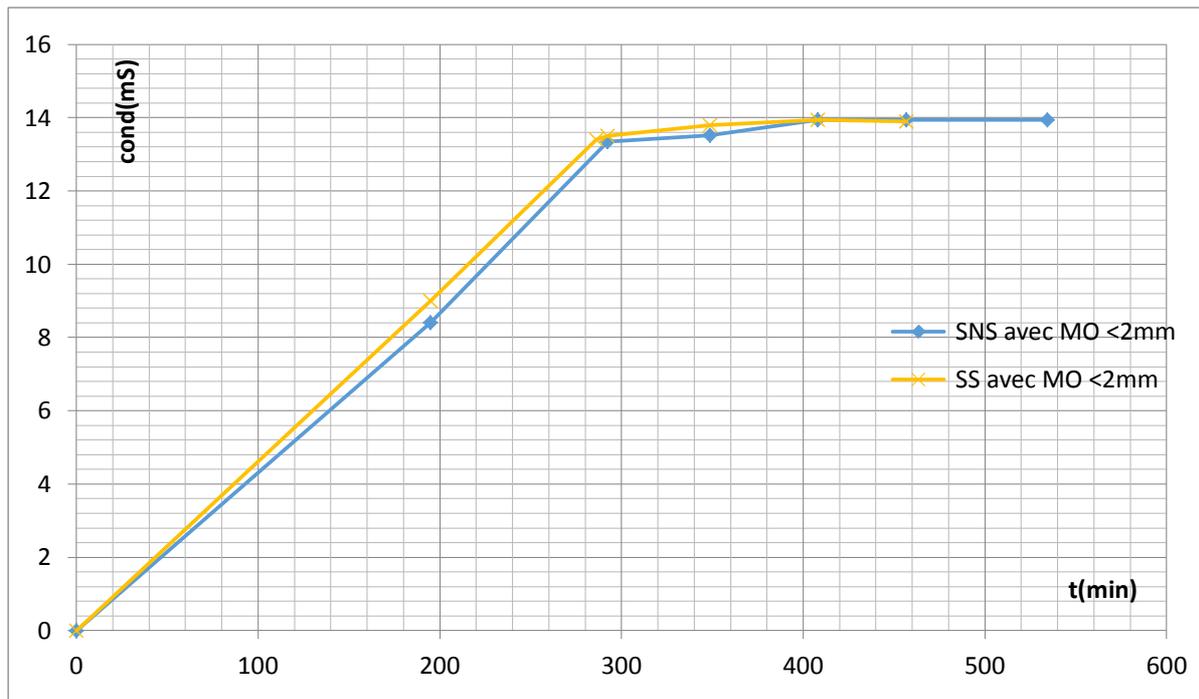


Figure N°8 : Courbes d'élution des ions chlorures dosés par mesure de la conductivité électrique, lors du traçage avec la colonne (3) et (2).

la Figure 8 met en évidence des temps de saturation pratiquement similaires entre 410 et 420min. Ce résultat était prévisible :

- étant donné qu'il n'y a pas de changement de structure de sol et que l'activité biologique n'influe pas sur l'infiltration des ions chlorures dans le sol ;
- et pourrait corroborer les différences observées dans le cas particulier de la colonne (1) sans MO.

IV.3. Influence du sol sur le débit de percolation du traceur.

D'après la figure 6 on constate que le débit de percolation des quatre colonnes augmente en fonction de temps de contact de CaCl_2 avec le sol. Cette augmentation est importante au début de la percolation, puis le débit tend à se stabiliser à une valeur inférieure au débit d'alimentation indépendamment de la nature et type de sol.

On remarque dans le cas des sols limono- sableux avec et sans MO et sableux, il n'existe pas de perte de charge. Ceci est attribué au choix judicieux du débit adopté. Il est évident que des différences de volume offert au traceur existe entre les différentes colonnes de sol.

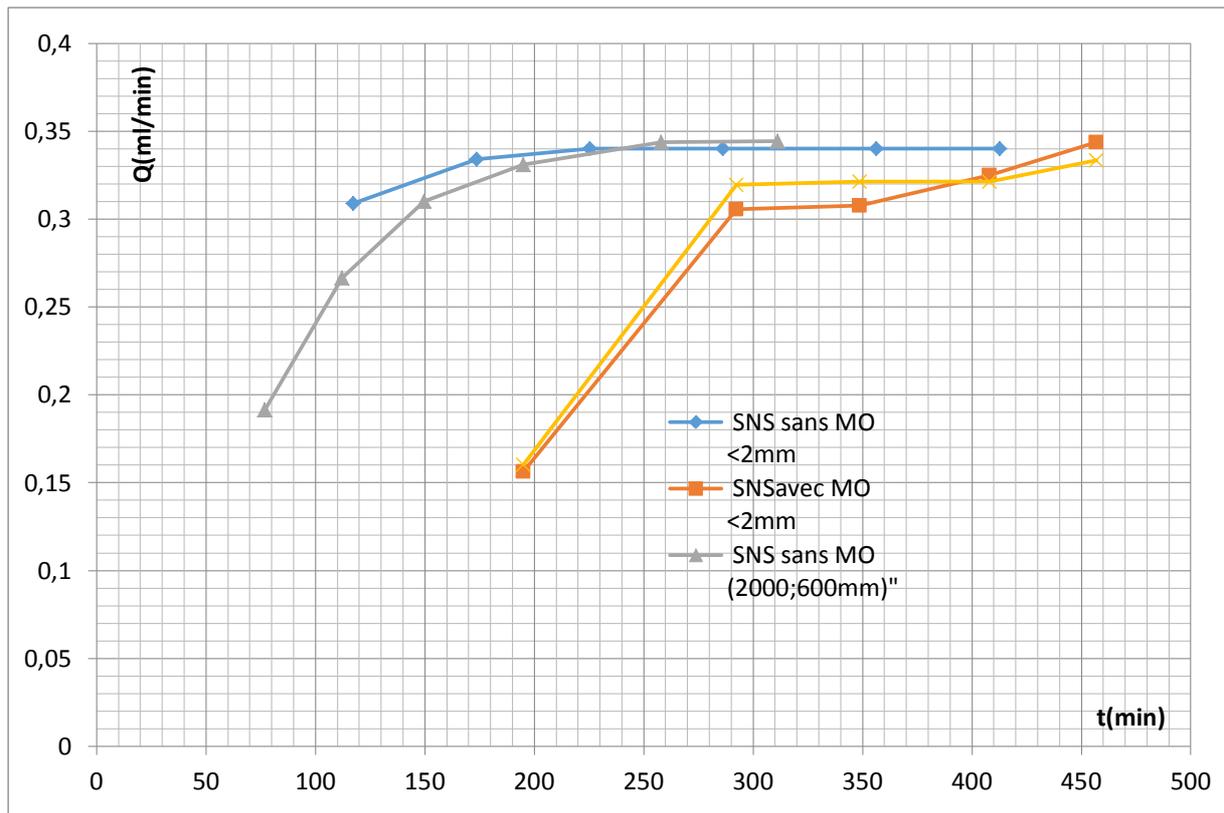


Figure N°9 : Evolution dans le temps des débits de percolât pour les quatre colonnes de sol.

Ceci est dû au :

- faible débit d'alimentation qu'est de $0,38 \pm 0,03 \text{ ml min}^{-1}$ qui ne crée pas le problème de colmatage de la colonne.
- faible quantité et faible hauteur de sol qui implique une faible quantité d'argile généralement responsable des problèmes de colmatage.
- L'absence des argiles dans le sol sableux.
- L'absence de la matière organique dans la colonne (1) qu'a évité la rétention de l'eau.

Toutefois ces résultats devraient être vérifiés. En effet, les débits sont très faibles et l'erreur est d'autant plus importante. On peut considérer le débit plus ou moins constant durant tous les essais de traçage.

Ces trois paramètres évitent le problème de l'approchement des particules de sol entre elles qui forment par la suite une couche imperméable donc les particules de sol sont suffisamment éloigné l'une de l'autre pour permettre une bonne infiltration.

IV.4. Le lessivage.

Après infiltration totale de la solution des ions chlorures, nous avons procédé au lessivage du sol en alimentant le bac avec l'eau distillée. Des mesures de conductivité ont été faites afin de suivre la décontamination du sol par lavage.

Les colonnes (1) (2) (3) (4) ont été alimentées avec l'eau distillée à un débit initial de $0,37 \pm 0,03$ ml/min

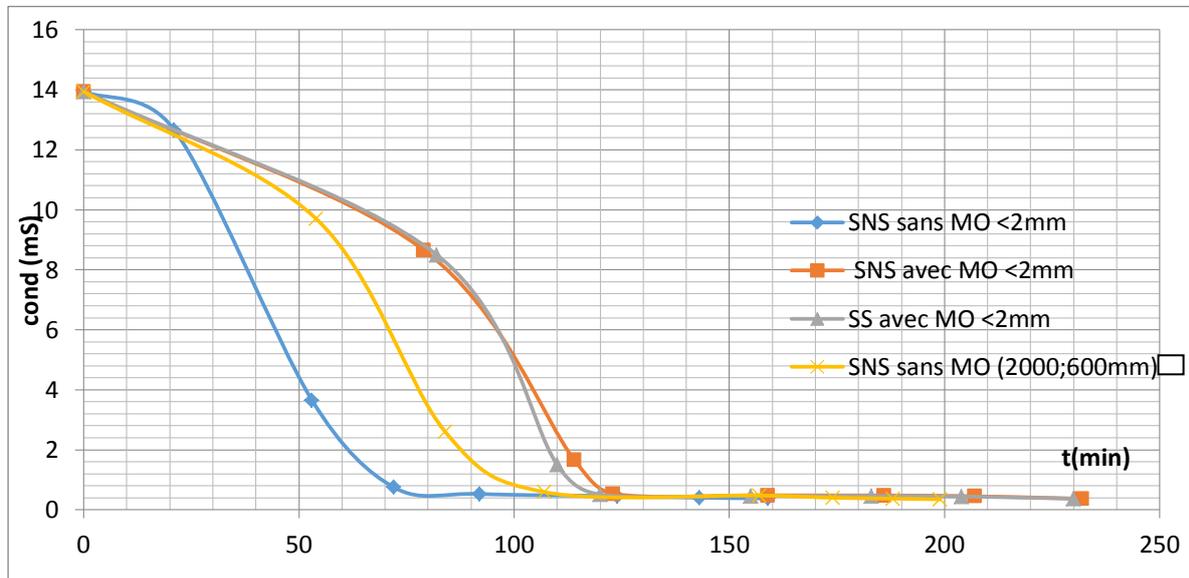


Figure N°10: Evolution temporelle de la conductivité électrique CaCl₂ dans le percolât au cours de lessivage

Il ressort de la figure 10 que les mêmes résultats sont observés que ceux au cours de traçage c'est à dire un temps de purge très faible dans le cas de sol limono-sableux sans MO suivi par celui du sol sableux et enfin par ceux du sol limono-sableux avec MO stérile et non stérile

Tableau N 3: Comparaison des temps de saturation et de purge de traceur CaCl₂

colonne \ Mode	(1) SNS sans MO <2mm	(2) SS avec MO <2mm	(3) SNS avec MO <2mm	(4) SNS avec MO [630-2000 μm]
Traçage	160	410	420	260
Lessivage	75	130	130	110

Comme illustré sur le tableau 3, les temps de purge sont nettement plus faibles ceux de saturation pour pratiquement le même débit d'alimentation. Il est clair que le volume offert et la quantité de traceur dans le cas des colonnes (1) et (4) sont nettement inférieurs comparés à ceux dans le cas des colonnes (2) et (3).

d'autres essais devraient être effectués pour vérifier ces résultats et déduire le mode d'écoulement dans les colonnes étudiées.

IV.5. Adsorption du naphthalène

IV.5.1. Adsorption du naphthalène en mode batch :

Afin d'étudier les cinétiques et isothermes d'adsorption du naphthalène, nous avons considéré les sols limono-sableux biotique avec et sans MO, limono sableux avec MO et sableux avec MO. Les essais ont été réalisés à l'aide d'un jar test.

IV.5.1.1. Influence de la matière organique sur l'adsorption du naphthalène.

Pour étudier l'influence de la nature du sol sur l'adsorption du naphthalène sur le sol, nous avons considéré les deux fractions de sol suivantes :

- SNS sans MO <2mm ;
- SNS avec MO <2mm;

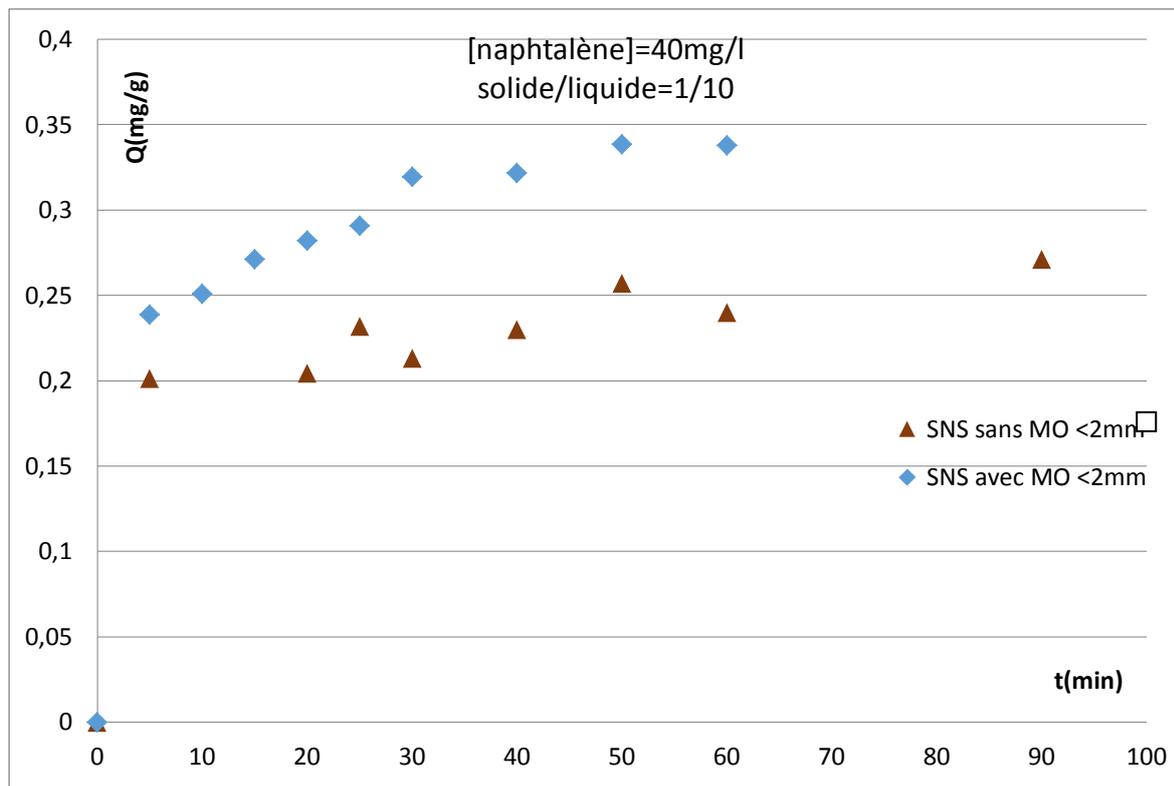


Figure N°11 : Evolution temporelle de la quantité du naphthalène adsorbé

La Figure N°11 montre qu'il y a bien adsorption du naphthalène sur les sols étudiés. Les courbes d'adsorption présentent la même allure et nous ont permis de déterminer les temps d'équilibre et les quantités maximales adsorbées rapportées à la masse de sol considérée tel que illustré dans le tableau 4

Tableau N 4 Influence de la MO sur la quantité de naphthalène adsorbée et du temps d'équilibre

Fraction de sol	Q adsorbée (mg/g)	Temps d'équilibre (mn)
SNS sans MO <2mm	0,24	60
SNS avec MO <2mm	0,36	60

La matière organique n'influe pas sur le temps d'équilibre de 60 minutes pour les deux fractions. Par contre nous constatons que la quantité de naphthalène adsorbée dans la fraction SNS avec MO <2mm est supérieure à celle sans MO du fait de la capacité d'adsorption de la matière organique du sol.

IV.5.1.2. Influence de la granulométrie du sol sur l'adsorption du naphthalène.

Pour étudier l'influence de la texture du sol sur l'adsorption du naphthalène, nous avons considéré les deux fractions suivantes:

- SNS avec MO [600,2000 μ m]
- SNS avec MO <2mm

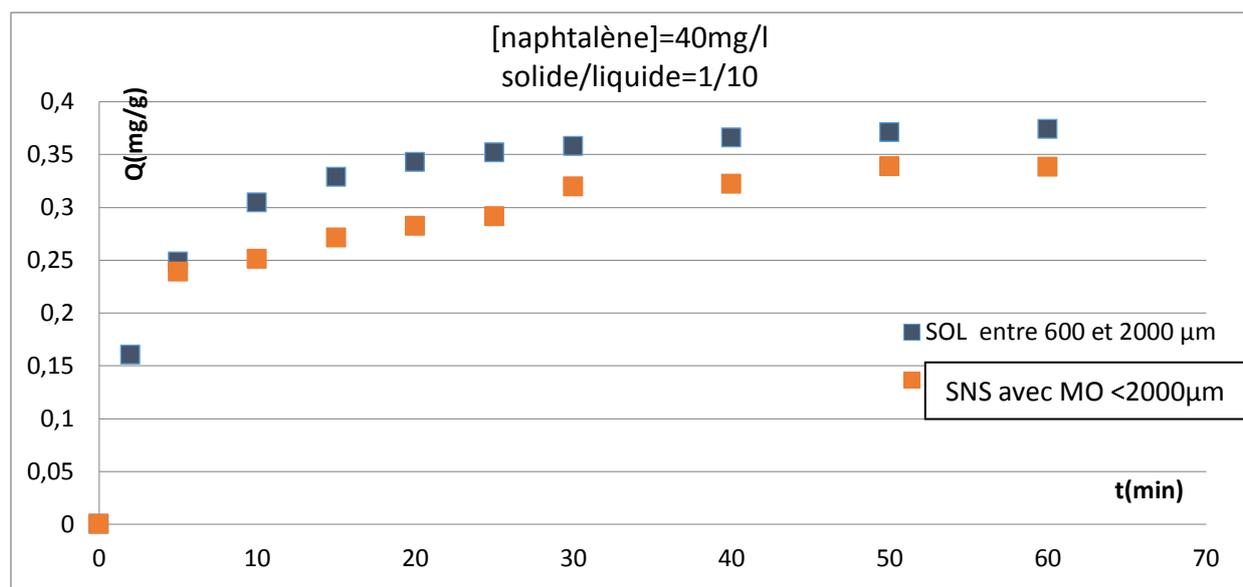


Figure N°12: Evolution temporelle de la quantité du naphthalène adsorbé

La Figure 12 met en évidence l'adsorption du naphthalène sur les deux fractions du sol suivant la même allure.

Il ressort que la texture du sol n'influe pas sur le temps d'équilibre et sur la quantité maximale adsorbée de façon significative tel que illustré dans le tableau 5 et la figure 12

Tableau N°5 influence de la texture sur la quantité de naphthalène adsorbé et du temps d'équilibre

Fraction du sol	Q adsorbée (mg/g)	Temps d'equilibre (min)
SNS avec MO <2mm	0,359	60
SNS avec MO [630-2000µm]	0,375	60

Toutefois la quantité de naphthalène adsorbée dans la fraction sableuse est légèrement supérieure à celui de la fraction limono-sableuse. Ceci serait être attribué :

- au mode de tamisage effectué par voie sèche
- et/ou probablement à la nature et au pourcentage d'argile du sol.

IV.5.1.3. Influence de la biomasse sur l'adsorption du naphthalène.

Pour étudier l'influence de la biomasse du sol sur l'adsorption du naphthalène sur le sol, nous avons considéré les deux fractions de sol suivantes :

- SS avec MO <2mm
- SNS avec MO <2mm

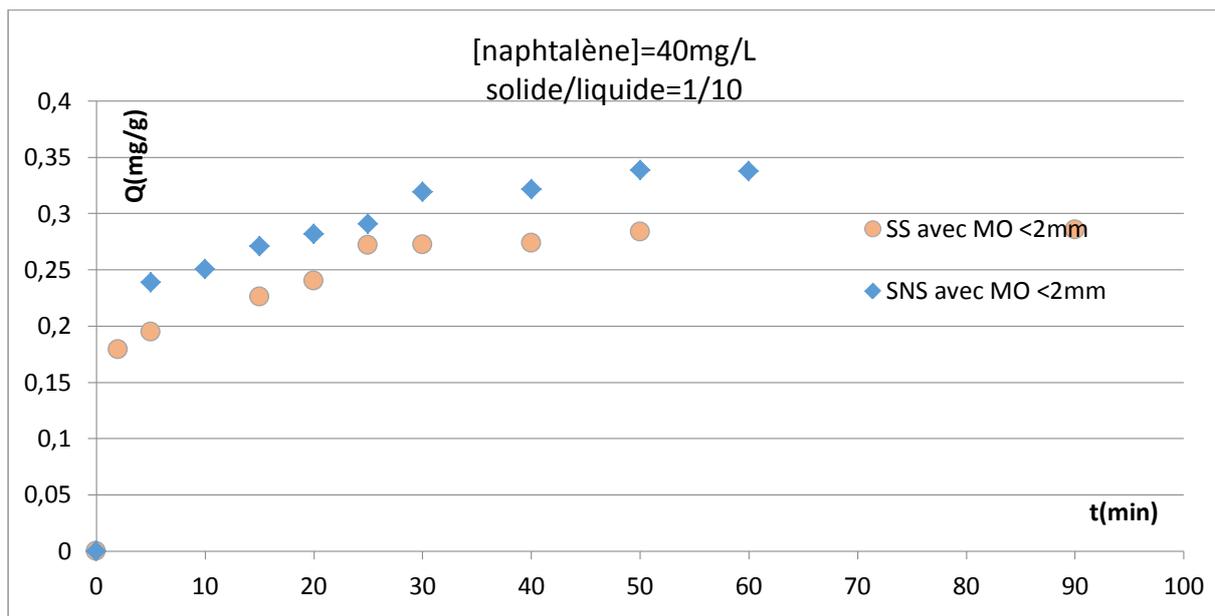


Figure N°13 : Quantité du naphthalène adsorbé en fonction du temps pour un sol stérile et un sol normale.

- La Figure 13 montre qu'il y a bien adsorption du naphthalène sur les sols étudiés. Les courbes d'adsorption présentent la même allure et nous ont permis de déterminer les temps d'équilibre qu'est de 60 min pour les deux fractions du sol et les quantités maximales

adsorbées rapportées à la masse de sol considérée qu'est de 0.27mg/g pour la fraction SS avec MO <2mm

- On remarque aussi qu'il existe une activité biologique au sein du sol étudié sous les mêmes conditions opératoires, la quantité du naphtalène adsorbée sur la fraction SNS avec MO <2mm est supérieure à celle du SS avec MO <2mm, donc Les bactéries de ce sol dégradent le naphtalène.

IV.6. Etude de la cinétique d'adsorption du naphtalène sur les trois types du sol étudié.

Pour décrire la cinétique d'adsorption, deux modèles cinétiques ont été employés. Ces modèles cinétiques sont : le modèle de Lagergren- pseudo-premier ordre, et le modèle cinétique de pseudo-second ordre.

- **1-Modèle de la cinétique de pseudo premier ordre**

Les application du modèle de Lagergren à l'adsorption du naphtalène sur les différents sol; suivant l'équation ci-dessous; sont représentées sur les graphes 16 a,b,c,d.

$$\text{Log}(Q_e - Q_t) = \text{Log}Q_e - \frac{k_1}{2,303} t$$

Avec,

k_1 : constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (mn^{-1});

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

Q_t : quantité adsorbé à l'instant t (mg/g).

La représentation graphique du modèle du pseudo-premier ordre $\ln(Q_e - Q)$ en fonction du temps pour les différents types du sol est illustrée sur les figures 14 (a, b, c, d)

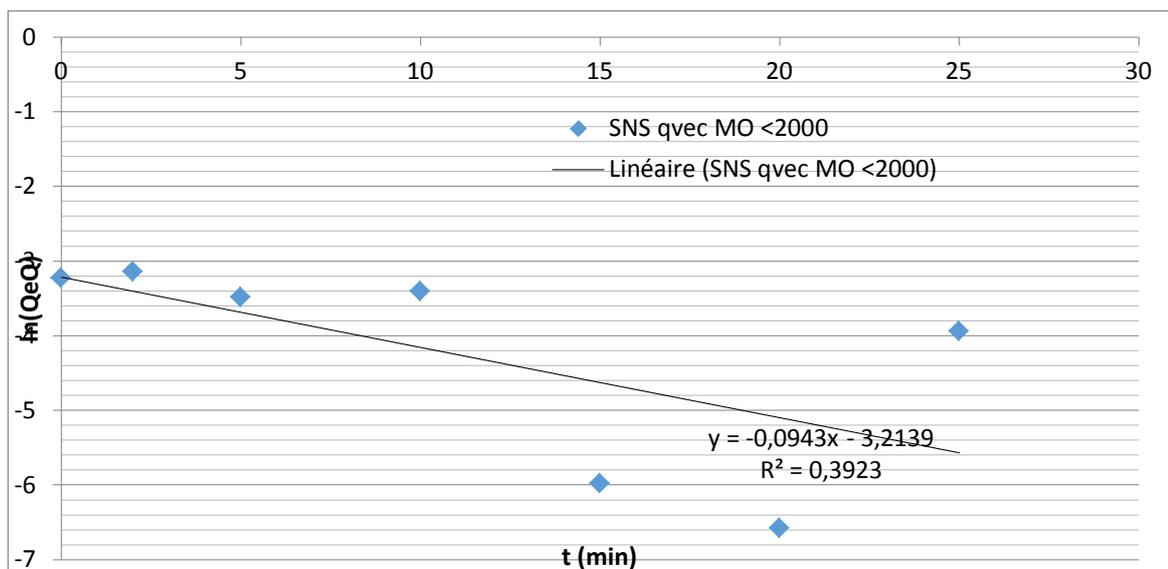


Figure N°14 a : Modélisation de la cinétique d'adsorption du naphtalène suivant la cinétique de pseudo-premier ordre.

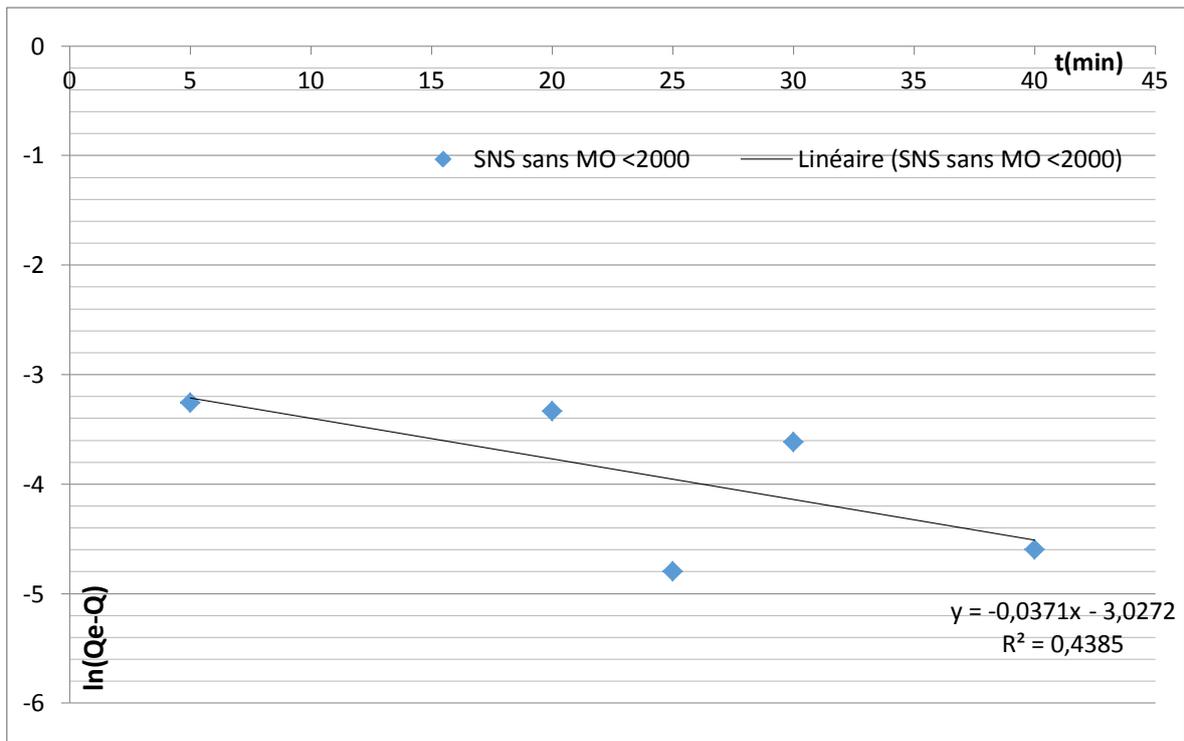


Figure N°14 b : Modélisation de la cinétique d'adsorption du naphthalène suivant la cinétique de pseudo-premier ordre.

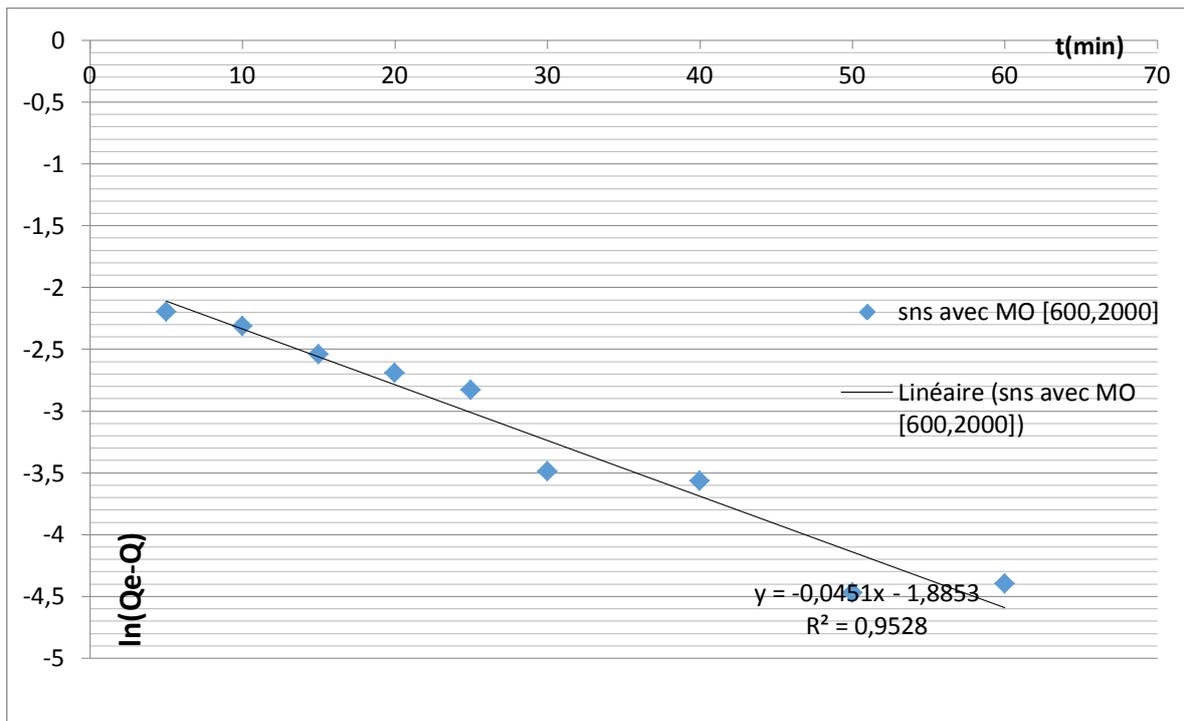


Figure N°14 c : Modélisation de la cinétique d'adsorption du naphthalène suivant la cinétique de pseudo-premier ordre.

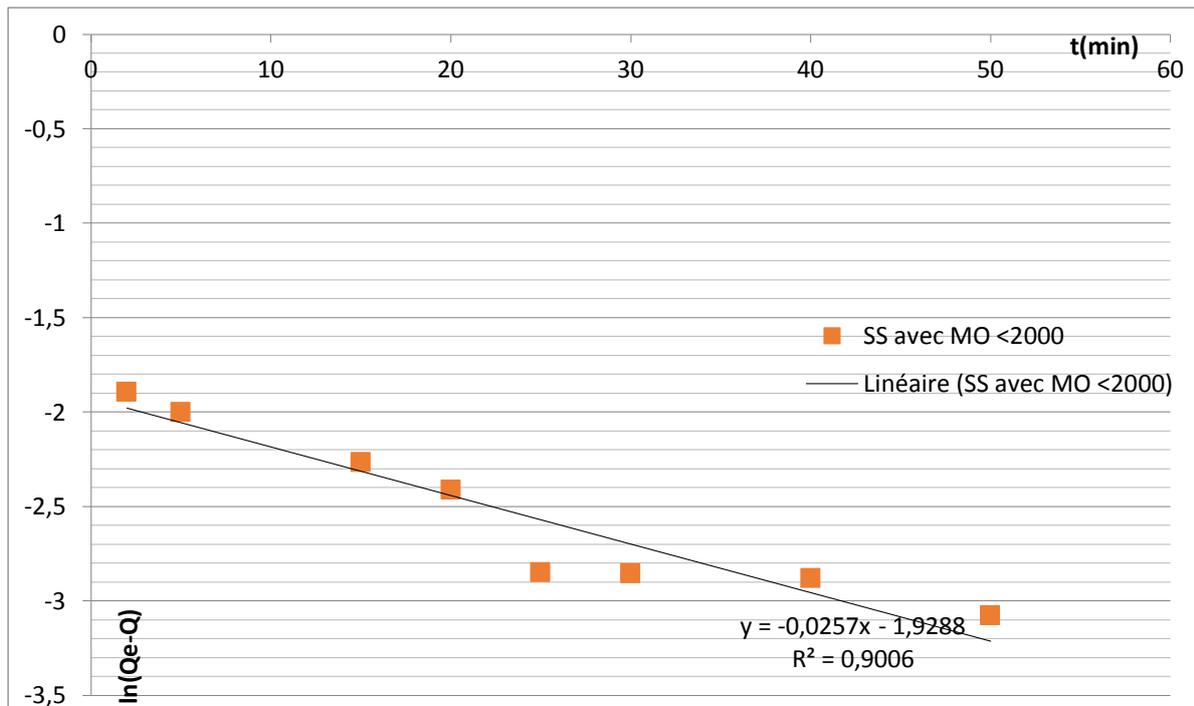


Figure N°14 d : Modélisation de la cinétique d'adsorption du naphthalène suivant la cinétique de pseudo-premier ordre.

- Modèle cinétique du pseudo-second ordre :

Le modèle cinétique de pseudo-second ordre a été également appliqué à l'adsorption du naphthalène. Son équation peut s'écrire comme suit :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}$$

Avec

K : constante cinétique de pseudo-second ordre (g/mg/min);

Qt: quantité adsorbée à l'instant t (mg/g);

Qe: quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

La représentation graphique du modèle du pseudo-second ordre t/Q_e en fonction du temps pour les différents types du sol est illustrée sur les figures 15 (a, b, c, d)

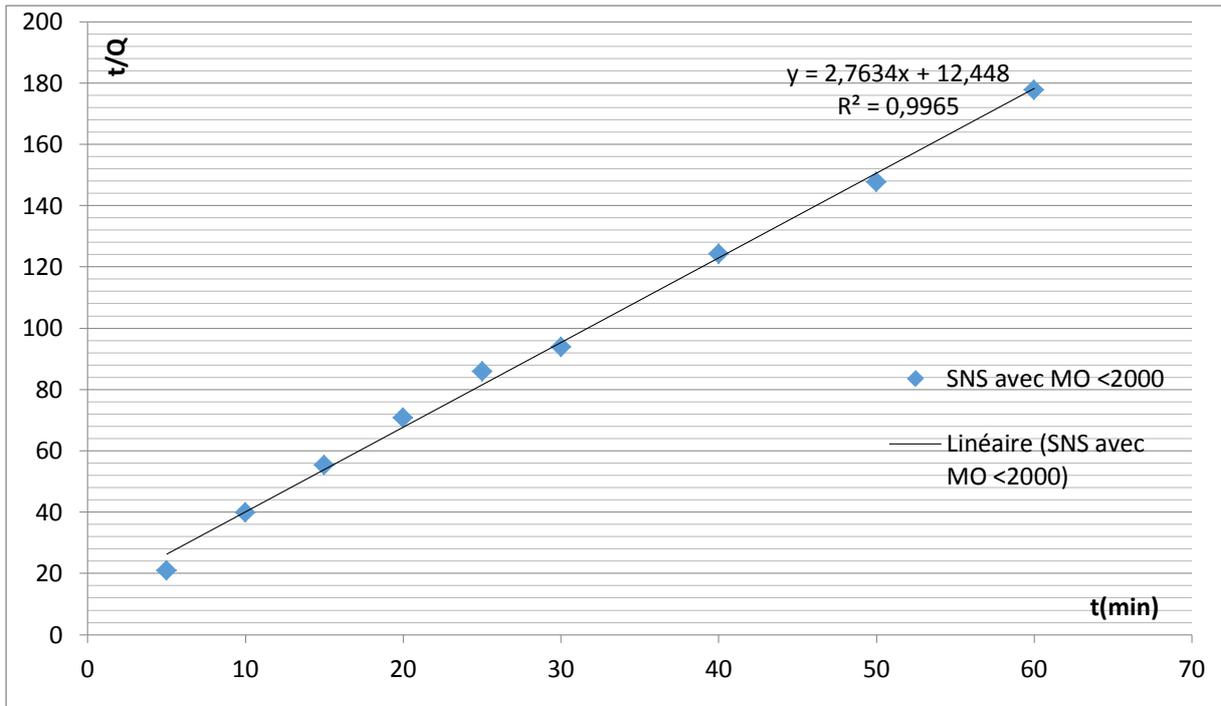


Figure N°15 a : Modélisation de la cinétique d'adsorption du naphtalène suivant la cinétique de pseudo-second ordre.

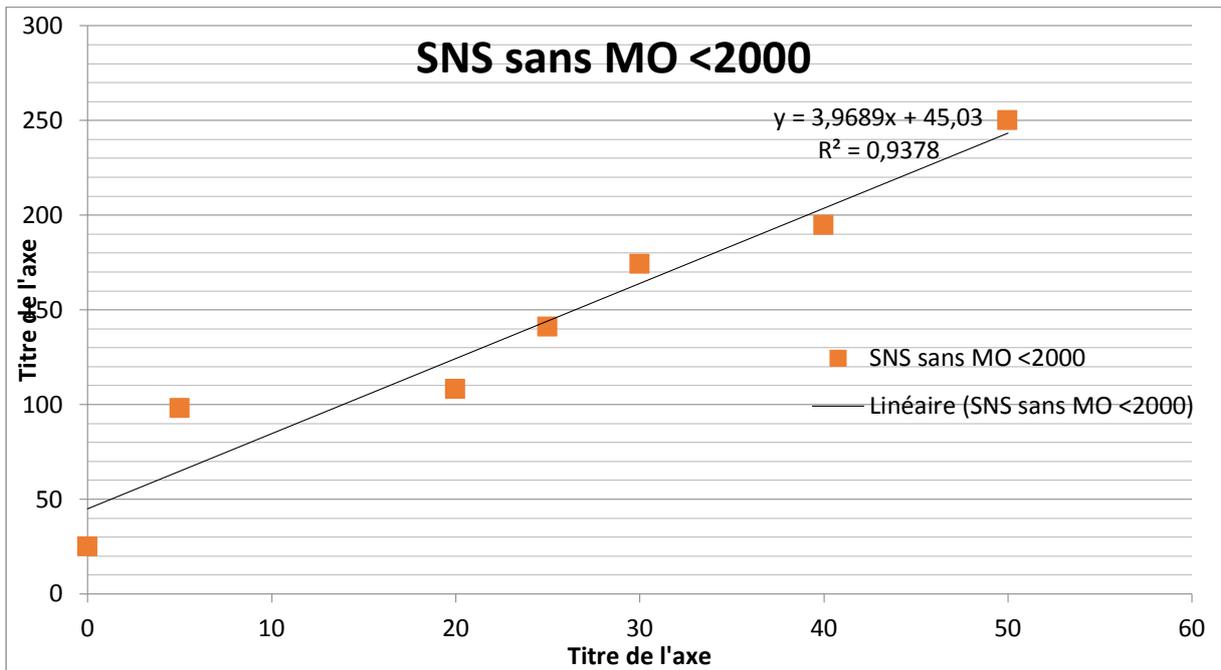


Figure N°15 b : Modélisation de la cinétique d'adsorption du naphtalène suivant la cinétique de pseudo-second ordre.

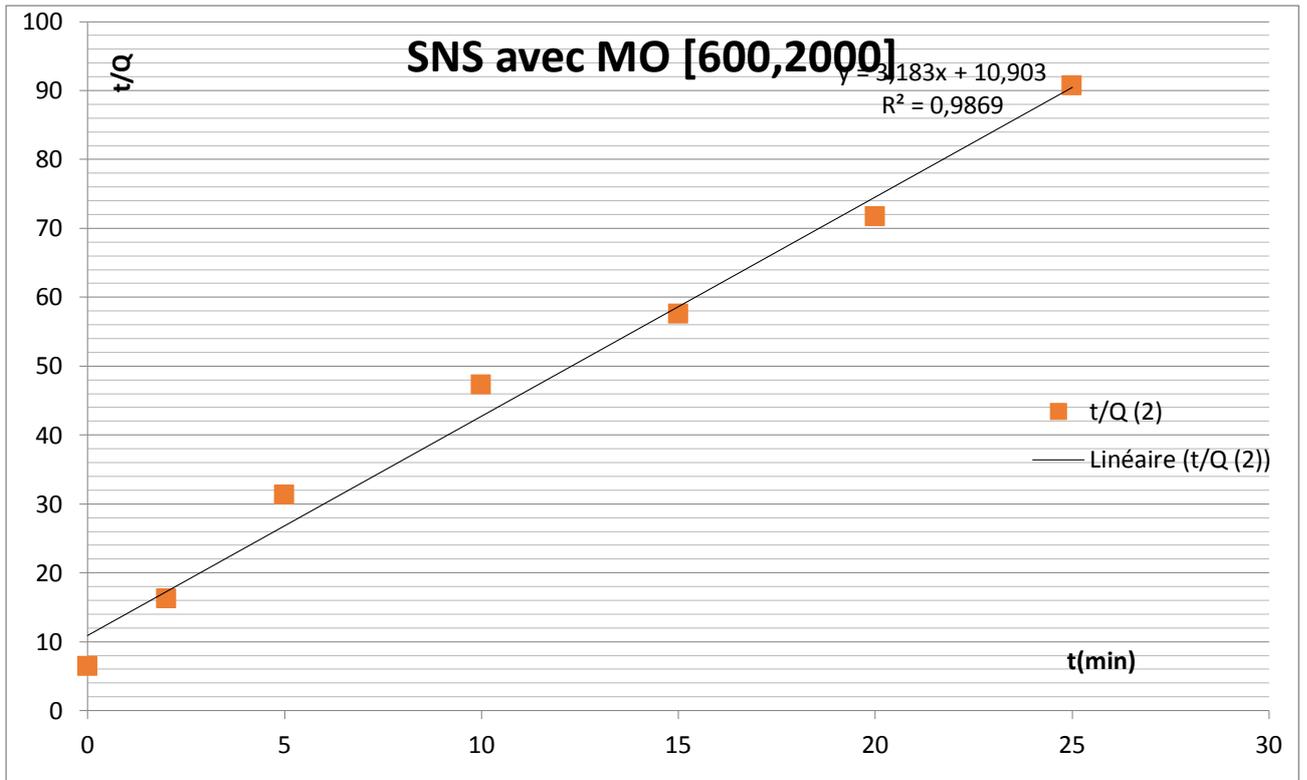


Figure N°15 c : Modélisation de la cinétique d'adsorption du naphthalène sur suivant la cinétique de pseudo-second ordre.

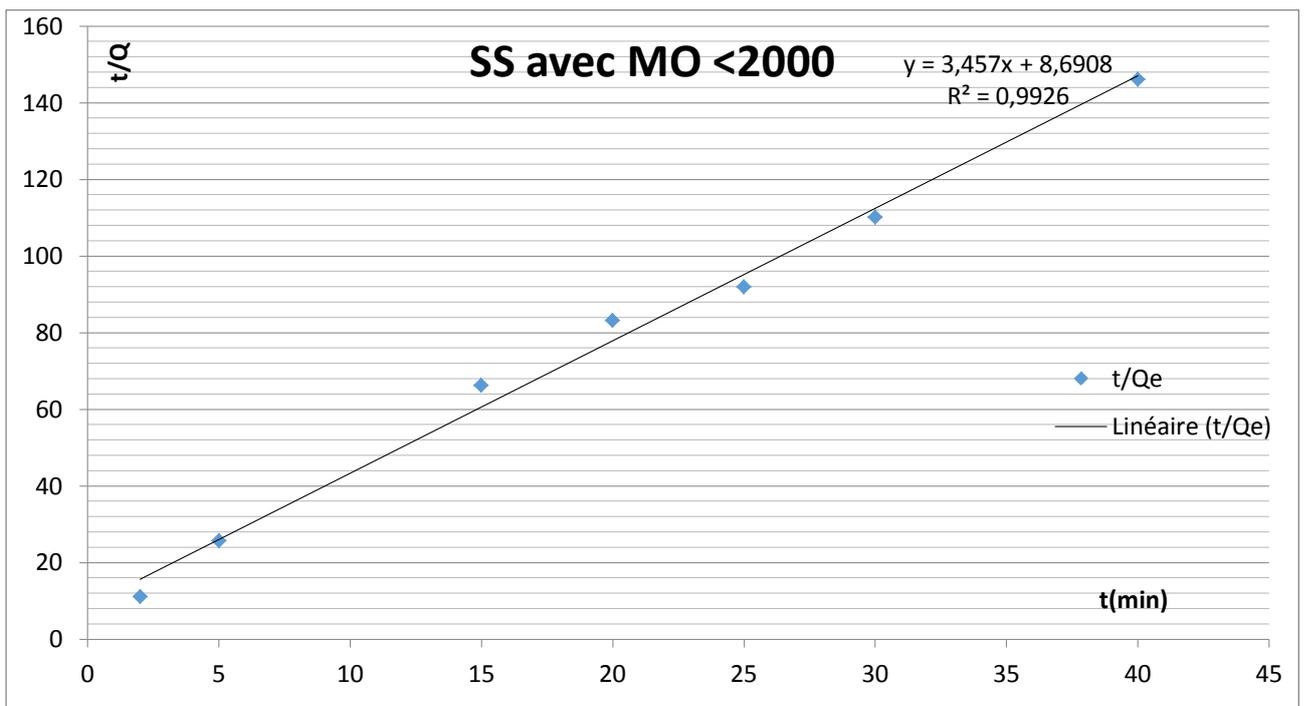


Figure N°15 d : Modélisation de la cinétique d'adsorption du naphthalène suivant la cinétique de pseudo-second ordre.

A partir des figures 16 et 17 nous avons déterminé les coefficients de corrélation R^2 et déduit les différents paramètres cinétiques K_1 et Q_e dans le cas du pseudo première ordre et K_2 et Q_e dans le cas de pseudo second ordre consignés dans le tableau n 6

Tableau N 6: comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques

type du sol	Pseudo premier ordre			Pseudo seconde ordre			Q ex
	K1	Qe	R ²	K2	Qe	R ²	
SNS avec MO	0.045	0.151	0.952	0.616	0.361	0.996	0.338
SNS sans MO	0.037	0.048	0.438	0.35	0.210	0.937	0.250
sol sableux	0.0324	0.086	0.392	0.882	0.391	0.986	0.349
sol stérile	0.025	0.145	0.900	0.138	0.289	0.992	0.281

A partir du tableau N°6, nous remarquons que le modèle de premier ordre ne permet pas de simuler de manière satisfaisante la cinétique d'adsorption du naphtalène sur les sols étudiés en particulier dans le cas des sols SNS sans MO inférieur à 2000 μ m et SNS avec MO entre 600 et 2000 μ m. En effet, les valeurs expérimentales s'écartent de celles du modèle étudié même lorsqu'une tendance linéaire est observée ($R^2 \geq 0,9$).

En ce qui concerne, le modèle de pseudo-second ordre, les valeurs des quantités adsorbées calculées à partir du modèle sont proches des valeurs expérimentales. Le modèle de pseudo second ordre pourrait décrire correctement la cinétique d'adsorption du naphtalène.

Pour confirmer ces hypothèses et déterminer quel modèle régit le mécanisme d'adsorption, nous avons comparé nos résultats expérimentaux avec les valeurs théoriques obtenues par les deux modèles : le modèle de pseudo-premier ordre et le modèle de pseudo-second-ordre dans le même graphe et ce pour les quatre type du sol étudié.

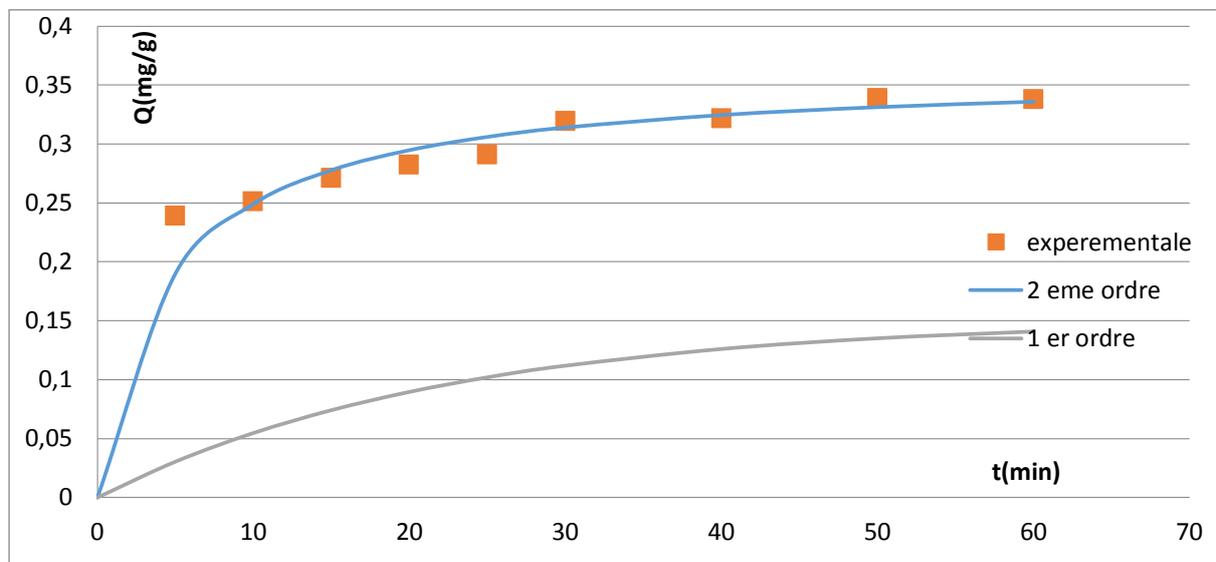


Figure N°16 : Comparaison entre la cinétique d'adsorption expérimentale et les modèles théoriques pour le SNS avec MO < 2000 μ m .

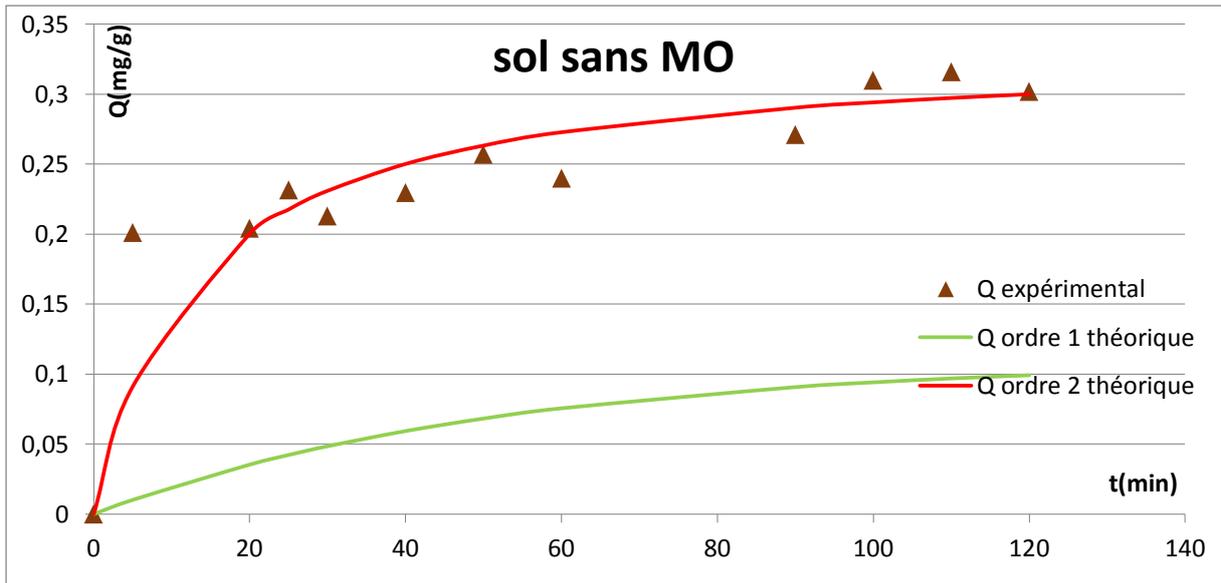


Figure N° 17 : Comparaison de la cinétique d'adsorption entre les valeurs expérimentales et théoriques pour le sol sans MO.

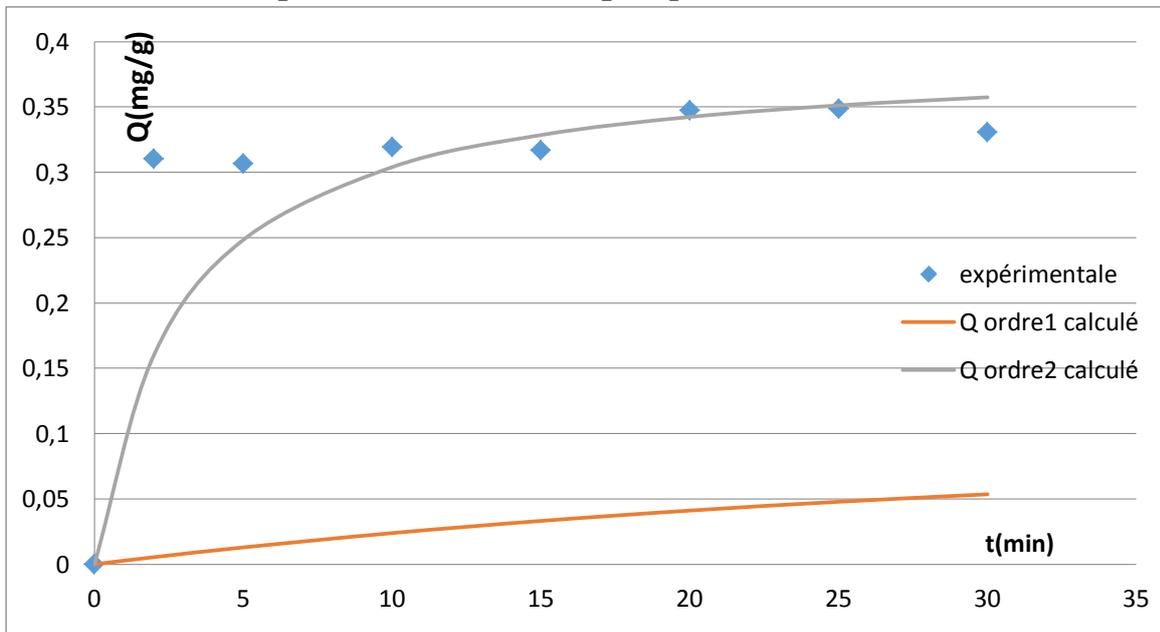


Figure N° 18 : Comparaison de la cinétique d'adsorption entre les valeurs expérimentales et théoriques pour le sol sableux.

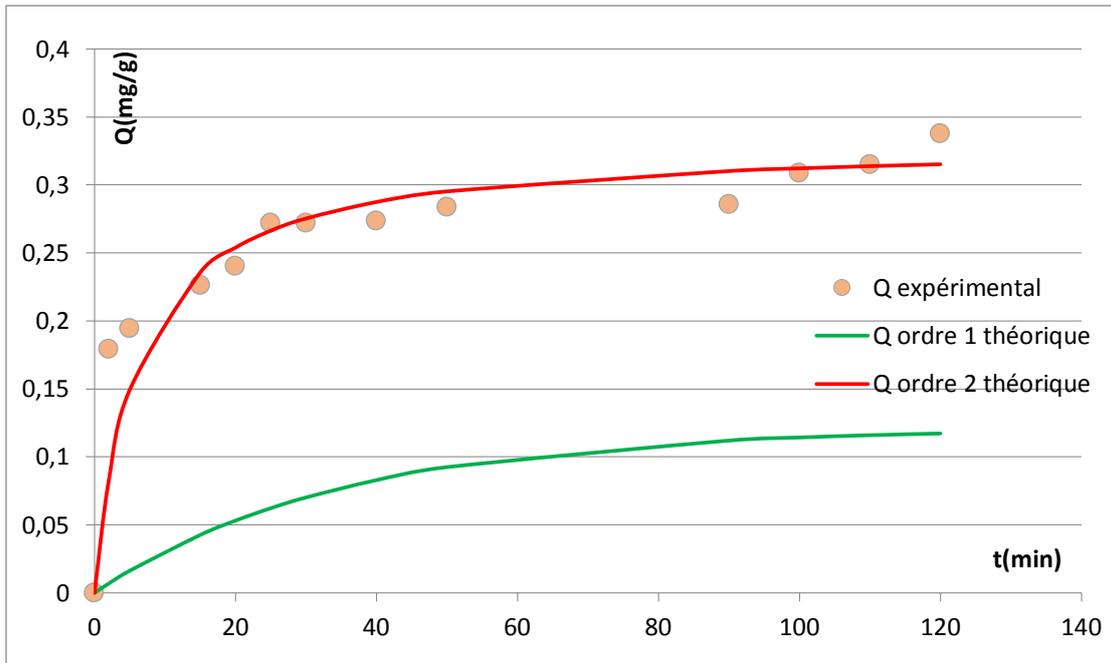


Figure N°19 : Comparaison de la cinétique d'adsorption entre les valeurs expérimentales et théoriques dans le cas du sol stérile.

D'après les figures [16;17;18;19] , la cinétique de pseudo-second ordre concorde avec nos valeurs expérimentales ce qui confirme les premiers résultats du tableau n°4,.

La cinétique se fait alors en deux étapes :

- une première, au début de l'adsorption, rapide qui concerne environ 70% de la quantité totale du naphthalène adsorbé à l'équilibre et durant laquelle la quantité de polluant adsorbée augmente linéairement avec le temps.

Cette étape concernerait des sites d'adsorption de surface, ou de forte affinité, directement accessibles au naphthalène dès les premiers instants de la mise en suspension du sol dans la phase liquide contenant le polluant en solution.

- une seconde plus lente qui pourrait concerner des sites d'adsorption de plus faible affinité ou non directement accessibles au naphthalène dès les premiers instants d'agitation.

IV.7. Adsorption du naphthalène sur colonnes

Les essais d'éluion avec une solution de naphthalène à 40 mg L^{-1} ont été fait sur les quatre colonnes, avec un débit de $0,68 \pm 0,04 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$.

IV7.1. Influence de la matière organique.

Nous avons reporté sur la figure n 20 les résultats de mesure de la concentration en naphthalène déterminées par spectrophotométrie UV dans le cas des colonnes SNS avec et sans MO de granulométrie inférieur à $2000\mu\text{m}$

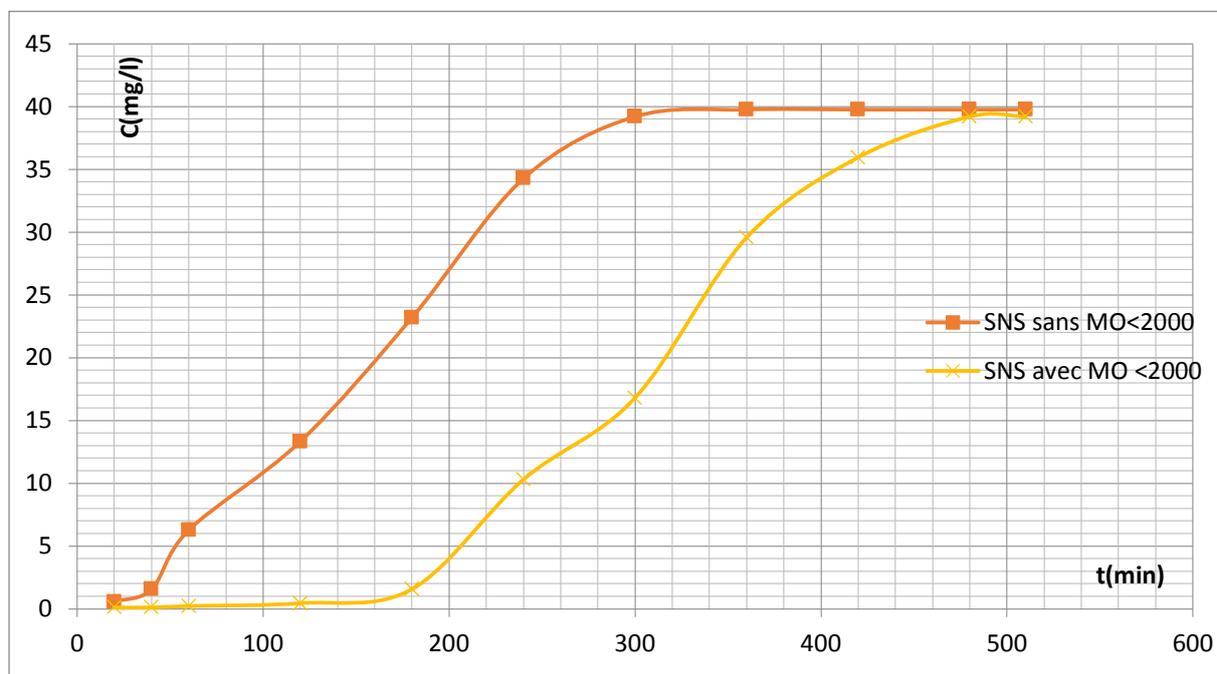


Figure N° 20 : Courbes de percolation du naphthalène à 40 mg L^{-1} (débit: $0,68 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) dans un sol sans et avec matière organique

Il ressort des résultats obtenus

- A priori une grande rétention du naphthalène dans le cas du système SNS avec MO $< 2000\mu\text{m}$ comparé au même système sans MO ;
- Les temps de saturation de l'ordre de 8,5h et de 5,8h dans le cas des systèmes respectifs SNS avec et sans MO de granulométrie $< 2000\mu\text{m}$ concordent avec ceux de saturation et de purge et ce indépendamment du débit. d'infiltration dans un sol sans matière organique est supérieure à celle dans le sol normale;

IV.7.2. Influence de la granulométrie.

Nous avons reporté sur la figure n 21 les résultats de mesure de la concentration en naphthalène déterminées par spectrophotométrie UV dans le cas des colonnes SNS avec MO de granulométrie inférieur à 2000 μm et SNS avec MO (600,2000 μm)

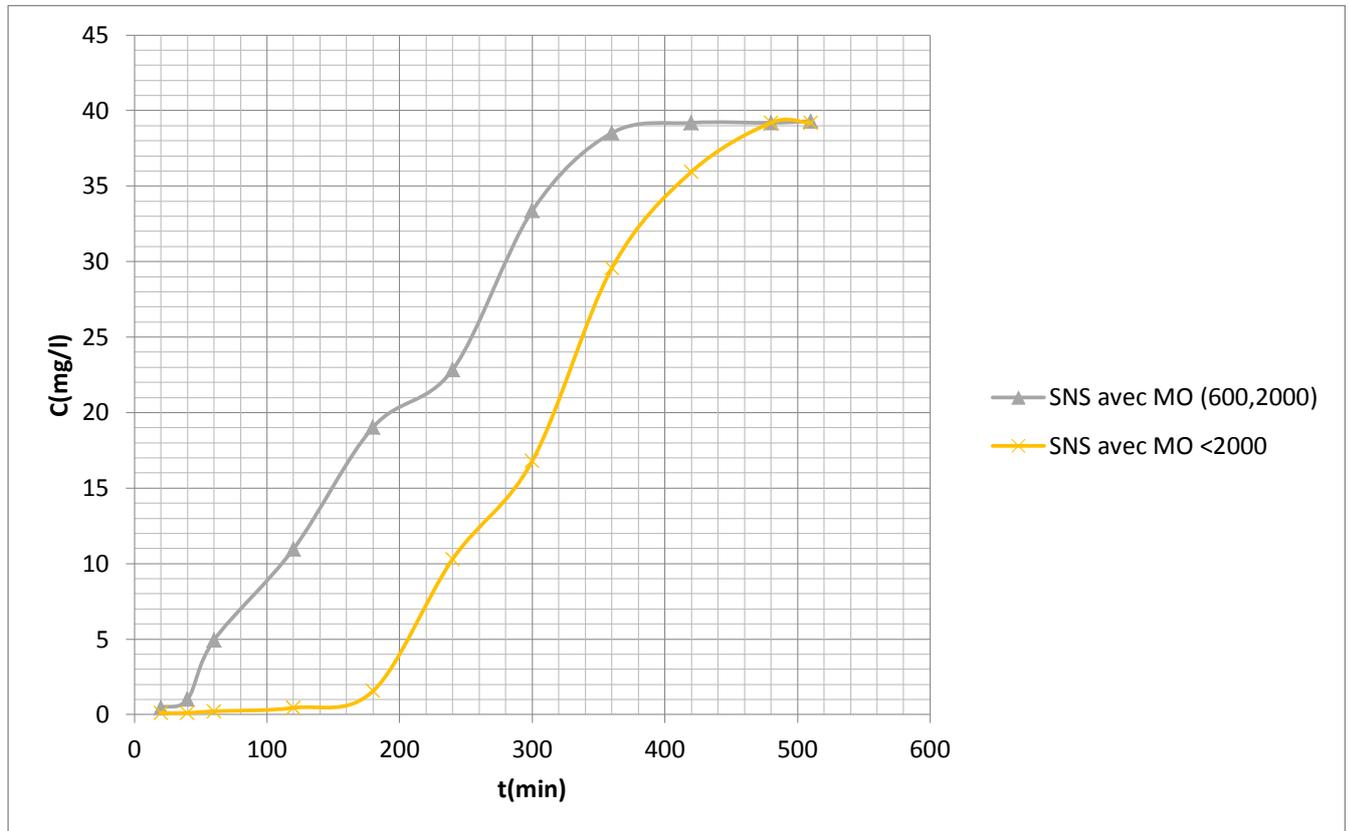


Figure N° 21: Courbes de percolation du naphthalène à 40 mg L⁻¹ (débit : 0,86 ml min⁻¹) dans un sol sableux et un sol limono-sableux.

Il ressort de la figure 21 que la saturation du sol sableux est plus rapide qu'un sol normale du fait de sa grande perméabilité qui facilite l'infiltration du naphthalène donc la saturation va être plus rapide.

On pourra donc dire que si un sol sableux subira une pollution par le naphthalène la nappe souterraine va être rapidement polluer. Donc la présence d'argile joue un rôle très important puisqu'il amorti et empêchera aussi l'infiltration du ce polluant dans le sol.

IV.7.3. Influence de la biomasse.

Nous avons reporté sur la figure n 22 les résultats de mesure de la concentration en naphtalène déterminées par spectrophotométrie UV dans le cas des colonnes SNS avec MO de granulométrie inférieur à 2000 μm et SS avec MO inférieur à 2000 μm .

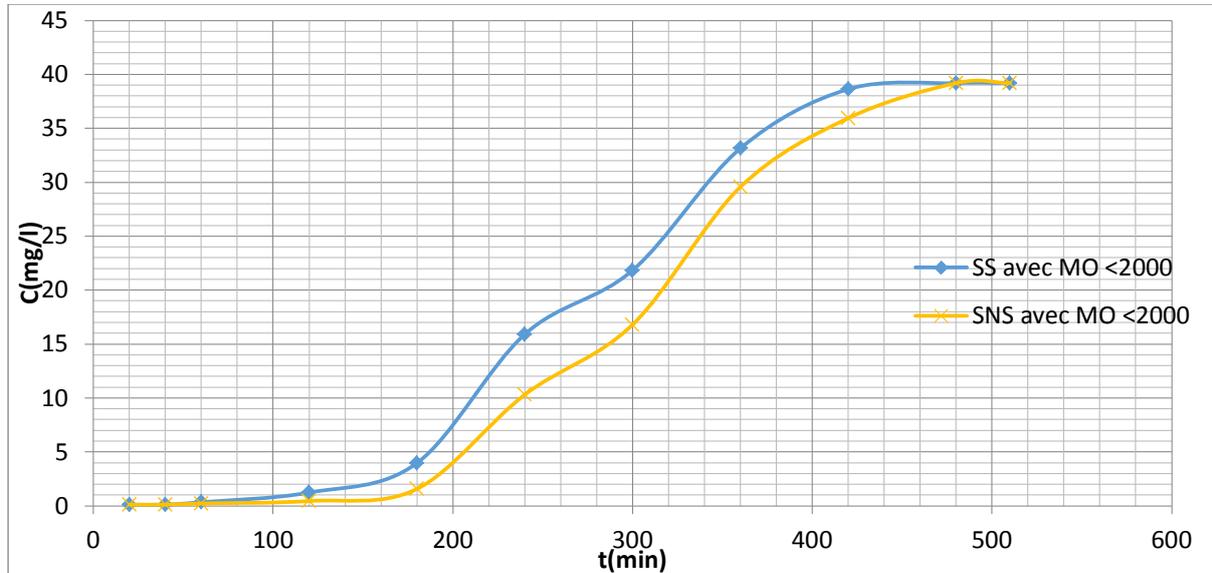


Figure N° 22 : Courbes de percolation du naphtalène à 40mg L⁻¹ (débit : 0,68 ml min⁻¹) dans un sol stérile et un sol non stérile.

La figure 22 montre que le temps de saturation du sol normale est plus élevé que le sol stérile donc on peut dire qu'il y a une activité biologique au sein de la colonne, Cette activité diminue au fur et à mesure de la percolation de naphtalène à travers le sol car les deux courbes de la figure N°30 convergent lorsque le temps de contact de naphtalène avec le sol augmente. Ce qui revient de dire que le nombre de bactérie présent dans notre sol arrive à dégradé une grande quantité de ce polluant.

Conclusion :

Les activités humaines (industrielles, minières, agricoles, urbaines, de transport, etc.) sont à l'origine de la pollution des sites, des sols et des eaux souterraines. La décision de dépolluer ou non repose sur différents critères, incluant le risque sanitaire, la localisation du site, Ces mêmes critères orientent le choix des techniques à mettre en œuvre.

La démarche fondamentale pour prévenir leur pollution consiste à comprendre les mécanismes de migration de ces polluants dans la matrice solide. Leurs propriétés physico-chimiques et les caractéristiques du milieu poreux sont les facteurs déterminants de cette migration.

Dans le cadre de l'étude de la migration des polluants dans le sol nous avons choisi d'étudier le transfert du naphthalène sous l'influence de certains paramètres dont celui de la matière organique, la granulométrie et l'activité microbienne. Des essais ont été effectués en batch et en continu. Les résultats obtenus ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- Le naphthalène par son caractère hydrophobe est difficilement soluble dans l'eau. Plusieurs essais ont permis de déterminer la quantité de méthanol à mettre pour solubiliser le naphthalène; la concentration maximale étant de 40mg/L.
- Les essais d'adsorption en batch ont mis en évidence que l'équilibre est atteint au bout de 60mn et la cinétique est de pseudo-second ordre dans le cas des sols avec et sans matière organique de granulométrie inférieure à 2000 μ m et le sol sableux de granulométrie [600,2000 μ m] avec matière organique et le sol stérile avec matière organique. de granulométrie inférieure à 2000 μ m.

La capacité d'adsorption varie entre 0.25 et 0.39 mg de naphthalène par gramme de sol est influencée par la granulométrie, la nature et la biomasse du sol.

- La capacité de dégradation du naphthalène par les microorganismes de sol est relativement importante comparée au sol non stérile de même caractéristiques en l'absence d'informations sur la biomasse et les teneurs en nutriments.

Des essais de traçage et de purge en utilisant une solution de CaCl_2 $5 \cdot 10^{-2}$ M avec un débit de 0.38ml/min pour étudier le comportement des colonnes de sol avec et sans matière organique de granulométrie inférieure à 2000 μ m et le sol sableux de granulométrie [600,2000 μ m] avec matière organique et le sol stérile avec matière organique. de granulométrie inférieure à 2000 μ m. Le suivi du traceur par conductivité électrique et la mesure du débit de percolât ont mis en évidence.

- En première approximation, après comparaison entre le temps de passage maximal de 51 minutes et les temps de séjour (à partir de la première goutte apparente et saturation) on peut considérer l'existence de court circuit dans les différentes colonnes et éventuellement l'existence simultanée de court circuit et de volume mort.

- Les différences de temps de saturation ou de purge peuvent être attribuées à l'hétérogénéité des sols présents dans les colonnes.

L'étude de percolation du naphthalène sur colonnes montre le risque de contamination des eaux souterraines par le naphthalène dans le cas des sols sableux biotique avec matière organique, sol limono-sableux biotique sans matière organique, sol limoneux-sableux avec matière organique abiotique. En effet, le temps de saturation est relativement faible compris entre 320 et 380 min comparé à celui observé dans le cas du sol limono-sableux biotique avec matière organique qui est de l'ordre de 810min. Par contre, la rétention du naphthalène dans le cas des colonnes étudiées est relativement faible probablement du fait de la faible teneur en argile et du mode d'écoulement.

Ces résultats doivent être toutefois vérifiés en réalisant des colonnes similaires en termes de porosité et de répartition granulométrique.

Comme perspective nous pouvons dire que pour de meilleurs résultats il est possible de jouer sur certains paramètres:

- Faire percoler l'eau dans les colonnes jusqu'à l'obtention d'un débit constant et maintenir le même débit pour toutes les essais pour pouvoir par la suite calculer le temps de séjour.
- Déposer le sol dans les colonnes d'une manière à être sûr que la porosité est la même pour toutes les colonnes et avoir une répartition homogène.

•