

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur 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

Bioremédiation d'un sol pollué par des produits pétroliers par biostimulation et bioaugmentation

Présenté par :

BAADJ Mohamed amine

TALAH Amir

Sous la direction de M^{lle} ARRAR Jazia Maitre de conférences A

Soutenu publiquement le **20 juin 2016** devant le jury composé de :

Président :	M ^r . Rabah KERBACHI	Professeur	ENP
Rapporteur :	M ^{lle} . ARRAR Jazia	Maitre de Conférences A	ENP
Co-rapporteur :	M ^{lle} . Ouriache Hadjer	Doctorante	ENP
Examinatrice :	M ^{me} . K. Fairouz	Maitre de Conférences B	ENP

ENP 2016

Résumé

ملخص

يشكل تلوث البترول الهيدروكربونية التربة مشكلة بيئية بسبب تلوث التربة والمياه الجوفية الفرعية وتأثيرها على الحيوانات والنباتات و صحة الإنسان.

والهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير اقتران العلاج الكيميائي عن طريق الأوكسدة فنتون تشبه تليها المعالجة البيولوجية على فعالية معالجة التربة الملوثة بشكل مصطنع مع الهيدروكربونات بمعدل 3.2 % تحت الظروف الهوائية.

تحقيقا لهذه الغاية، تابعنا مدار الساعة من الكتلة الحيوية و إجمالي الديزل النفط والغاز ، وكذلك درجة الحموضة والمواد المغذية . لقد أثبتت جدوى عملية فنتون و النشاط البكتيري مسؤولة عن تحلل، و اعتمادها على العناصر المغذية وإضافة اللقاح .

كلمات البحث: الأوكسدة فنتون ، إجمالي النفط والغاز ، والمعالجة البيولوجية , العمليات المشتركة ، وتلوث التربة

ABSTRACT:

Petroleum hydrocarbon soil contamination constitutes an environmental problem due to the sub- soil pollution and groundwater and its impact on fauna, flora and human health.

The objective of this work is to study the influence of coupling a chemical treatment by Fenton -like oxidation followed by a biological treatment on the effectiveness of remediation of soil artificially contaminated with hydrocarbons at a rate of 3.2% under aerobic conditions.

To this end, we followed the time course of the biomass and total hydrocarbon diesel, as well as pH and nutrients. We have demonstrated the feasibility of the process Fenton and a bacterial activity responsible for biodegradation, and its dependence on the nutrient intake and the addition of inoculum.

Keywords: Fenton-like oxydation, biodegradation, hydrocarbon, soil pollution, biological treatment

RESUME :

La contamination des sols par les hydrocarbures pétroliers constitue un problème environnemental du fait de la pollution des sous-sols et des eaux souterraines et de son impact sur la faune, la flore et la santé humaine.

L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence du couplage d'un traitement chimique par oxydation Fenton-like suivi d'un traitement biologique sur l'efficacité de la remédiation d'un sol artificiellement pollué par des hydrocarbures à un taux de 3,2% sous des conditions aérobies.

A cet effet, nous avons suivi l'évolution temporelle de la biomasse et des hydrocarbures totaux du sol, ainsi que le pH et les nutriments. Nous avons mis en évidence la faisabilité du procédé Fenton ainsi qu'une activité bactérienne responsable de la biodégradation, et sa dépendance avec l'apport de nutriment et l'ajout d'inoculum.

Mots clés : oxydation Fenton-Like, biodegradation, hydrocarbure, pollution du sol, traitement biologique,

Dédicaces

A nos très chères mères

A nos chères père

A nos frères et sœur

A Toute la famille

A nos amis

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique.

*Nous tenons à exprimer toute notre reconnaissance à **M^{lle} J. Arrar** Maître de Conférences A à l'ENP, pour son encadrement, ses conseils et sa patience.*

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

*Un remerciement particulier à **Mr, R. KHERBACHI** Professeur à l'Ecole nationale Polytechnique qui nous a honorés en présidant le jury de notre soutenance.*

*Nos remerciements vont aussi à **Mme F. Kies**, Maître de conférences à l'Ecole Nationale Polytechnique pour avoir accepté d'examiner notre mémoire.*

.

Pour finir, nous remercions toutes les personnes qui ont collaboré de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail

TABLE DES MATIERES

Liste des Tableau

Liste des figures

Liste des abréviations

INTRODUCTION GÉNÉRALE..... 11

PREMIERE PARTIE : Étude bibliographique

CHAPITRE 1 – Généralités sur le sol

1.1. Le sol 15

1.2. Caractéristiques générales des phases du sol 15

1.2.1. La phase solide du sol..... 15

1.2.2. La phase liquide du sol..... 16

1.2.3. La phase gazeuse du sol..... 16

1.3. Propriétés physico-chimique..... 16

1.3.1. Texture..... 16

1.3.2. Porosité..... 16

1.3.3. Perméabilité 16

1.3.4. Humidité..... 17

1.3.5. Capacité d'échange..... 17

1.3.6. pH..... 17

1.3.7. Hétérogénéité..... 17

1.4. Microorganisme des sols..... 17

CHAPITRE 2 – Pollution du sol et Techniques de traitement

2.1. Polluants du sol..... 20

2.1.1. Fuel..... 22

2.1.1.1. Hydrocarbures..... 22

2.2. Techniques de traitements..... 22

2.2.1. Procédés biologiques..... 24

2.2.1.1. Atténuation naturel..... 24

2.2.1.2. Biostimulation..... 24

2.2.1.3. Bioaugmentation..... 25

2.2.2. Paramètres contrôlant la biodégradation..... 25

2.2.2.1. Température..... 25

2.2.2.2. pH.....	25
2.2.2.3. Humidité.....	25
2.2.2.4. Nutriments.....	26
2.2.2.5. La disponibilité des microorganismes dans les processus biologiques ...	26
2.2.3. Procédés d'oxydation avancée (POA).....	26
2.2.3.1. Procédés basés sur le réactif de Fenton.....	27
a. Mécanisme de décomposition du réactif Fenton.....	27
2.2.3.2. Influence des paramètres opératoires.....	29
2.2.3.3. Variantes du procédé Fenton.....	30
a. Fenton classique.....	30
b. Fenton modifié.....	30
c. Fenton like.....	31
2.2.4. Procédés combinés.....	31

DEUXIEME PARTIE :

CHAPITRE 3 -Matériel et méthodes

3.1. Dispositif expérimental.....	35
3.2. Etude du sol	35
3.2.1. Caractéristiques physico-chimiques du sol.....	35
3.2.1.1. Analyse granulométrique.....	35
3.2.1.2. pH.....	35
3.2.1.3. Humidité.....	35
3.2.1.4. Carbone organique.....	36
3.2.1.5. Matière organique totale.....	36
3.2.1.6. Masse volumique.....	37
3.2.1.7. Perméabilité.....	37
3.2.1.8. Nutriments.....	38
3.2.1.8.1. Nitrites	38
3.2.1.8.2. Nitrates	39
3.2.1.8.3. Azote ammoniacal.....	39
3.2.1.8.4. Phosphore	39
3.2.2. Caractéristiques bactériologiques du sol.....	39
3.2.2.1. Méthode de dilution.....	39
3.2.3. Hydrocarbures du sol.....	40
3.2.3.1. Extraction des hydrocarbures.....	40

CHAPITRE 4 - Résultats et discussions

4.1. Caractéristiques physico-chimiques du sol.....	44
4.2. Traitement du sol.....	45
4.2.1. Traitement par oxydation Fenton-like.....	45
4.2.1.1. pH.....	45
4.2.1.2. Hydrocarbures totaux du sol.....	46
4.2.2. Traitement biologique.....	46
4.2.2.1. pH.....	46
4.2.2.2. Biomasse.....	47
4.2.2.3. Nutriment.....	49
4.2.2.4. Hydrocarbures totaux du sol	51
4.2.2.5. Rendement.....	52
4.2.2.6. Taux de biodégradation.....	53
CONCLUSION GENERALE.....	54
Références bibliographiques.....	56
ANNEXE.....	66

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Toxicité des éléments traces envers les animaux et les végétaux.....	20
Tableau 1.2 : Différentes techniques de réhabilitation.....	23
Tableau 4.1 : Condition opératoire et les paramètres de mesure pour les différents essais.....	43
Tableau 4.2 : Les Caractéristiques Physico-chimiques du sol.....	44
Tableau 4.3: Variation du pH en fonction du temps pour les différents système au cour de l'oxydation Fenton- like.....	45

LISTES DES FIGURES

Figure 1.1 : Répartition des familles de polluants identifiées dans les sols ou dans les nappes des sites pollués évalués début 2012.....	21
Figure 1.2: Oxydation de composés organiques par réaction Fenton	28
Figure 2.1: Schéma de principe d'un perméamètre à charge constante	38
Figure 4.1 : Évolution du pH pour le différents systèmes étudiés durant le traitement biologique.....	47
Figure 4.2 : Évolution des micro-organismes totaux et dégradeurs pour les différents systèmes biotiques en fonction du temps.....	47
Figure 4.3 : Évolution de l'azote totale pour les différents systèmes biotiques en fonction du temps.....	49
Figure 4.4 : Évolution du phosphore pour les différents systèmes biotiques en fonction du temps.....	50
Figure 4.5 : Évolution de la teneur des TPH en fonction du temps pour les différents systèmes biotiques et abiotiques.....	51
Figure 4.6 : Rendement d'élimination des TPH en fonction du temps pour les différents systèmes biotiques et abiotiques.....	52
Figure 4.7: Rendement final d'enlèvement des TPH pour les systèmes biotiques et abiotiques.....	53

LISTE DES ABREVIATIONS

°C	Degré Celsius
C	Carbone
N	Azote
P	Phosphore
[TPH]	Concentration résiduelle de gasoil (g/kg de sol sec)
[TPH₀]	Concentration initiale de gasoil (g/kg de sol sec)
Hu	Humidité du sol
MO	Matière organique
CO	Carbone organique
UFC	Unités formant colonies
COV	Composés organiques volatils
COSV	Composés organiques semi-volatils
LNAL	liquide non aqueux light
PCB	Polychlorobiphényles
HAP	Hydrocarbure aromatique polycyclique
POA	Procédé d'oxydation avancée
ZVI	Fer zéro-valent nanométrique
CEC	Capacité d'échange pour les cations
CEA	Capacité d'échange pour les anions
POP	Polluant organique persistant
FL:	Fenton-like
CF:	Fenton Conventionnel
MF:	Fenton modifier
CA:	Agent chelate

INTRODUCTION

Le sol est un milieu fragile et très complexe, issu d'interactions complexes entre le climat, la géologie, la végétation, l'activité biologique. C'est un milieu vivant, interface entre la biomasse, l'atmosphère et l'hydrosphère. Il joue un rôle prépondérant dans la qualité des eaux de l'air et de la chaîne alimentaire et est un milieu de transit, de stockage et de transport de nombreuses substances quelle que soit leur nature : organique ou inorganique.

La pollution du sol qui résulte de l'activité humaine, tant industrielle qu'agricole et urbaine. Cette contamination trop négligée jusqu'à une époque récente est préoccupante de par ses conséquences environnementales, sanitaires et socio-économiques : le sol étant une ressource non renouvelable. Si la dégradation des sols peut être très rapide, il faut en revanche environ une centaine de milliers d'années pour les reconstituer, il s'agit donc éminemment d'une ressource à préserver.

De ce fait, les sites et sols pollués représentent un passif environnemental lourd à gérer. Parmi les contaminants, les hydrocarbures et huiles constituent la principale source de pollution des sols, sous-sols et eaux souterraines (**Militon, 2007**). Certains composés tels les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), présentent souvent un caractère cancérigène et/ou mutagène dont les effets peuvent apparaître à long terme. La dépollution des sols constitue ainsi un enjeu majeur et les techniques de dépollution peuvent être de nature physico-chimique, thermique et/ou biologique.

Devant des réglementations de plus en plus strictes en termes de teneurs résiduelles, les filières traditionnelles du traitement des sols pollués ont dû évoluer avec l'introduction de nouveaux procédés. Dans ce contexte, un nombre important de recherches ont porté sur une nouvelle classe de traitements : les procédés d'oxydation avancée (POA) et les procédés intégrés pour l'amélioration des rendements de biodégradation déjà existant dans le domaine de la bioremédiation du sol vu leur faible coût et facilité d'utilisation et de mise en œuvre. Ces technologies ont déjà montré leur potentiel dans le traitement de polluants organiques toxiques et récalcitrants.

Parmi les POA, le procédé Fenton est parmi les plus répandus. Son usage pour la remédiation des sols contaminés a reçu récemment une attention soutenue à cause de sa capacité à oxyder une large gamme de contaminants. Ce processus est bien documenté et implique la décomposition du peroxyde d'hydrogène catalysé par le fer ou autres éléments de transition qui mènent à la production d'un radical hydroxyle

Notre étude portera sur l'une des variantes du procédé Fenton qui est le Fenton-Like au vu de sa faisabilité dans des conditions opératoires de pH au voisinage de la neutralité; sans affecter la microflore bactérienne des sols à poursuivre son activité.

Nous étudierons la faisabilité et les performances de la remédiation d'un sol pollué par des hydrocarbures (issus d'une ancienne pollution par le gasoil), par couplage de procédés

chimique et biologique. Le premier a pour but d'éliminer une partie de la pollution et en même temps faciliter le traitement biologique qui suivra pour une dépollution aussi efficace que possible. Nous nous intéresserons à l'influence du procédé Fenton like et son impact sur l'enlèvement des hydrocarbures du sol par biostimulation, bioaugmentation et atténuation naturelle.

Notre présent travail est organisé de la manière suivante :

- Partie I : Une étude bibliographique qui introduit quelques notions essentielles pour la compréhension de la remédiation des sols pollués par les hydrocarbures ainsi que les différents techniques de traitements, en particulier les procédés d'oxydation avancée, les procédés biologiques et leur couplage
- Partie II : Elle est consacrée à la description du dispositif expérimental, du matériel et des méthodes de mesure des paramètres étudiés.
- Partie III : L'ensemble des résultats obtenus dans le cas du traitement d'un sol pollué par des hydrocarbures dans des bioréacteurs gaz solide sous des conditions aérobies pour les différents systèmes adoptés.
- Conclusion et perspectives.

Partie 1 :
Étude
Bibliographique

CHAPITRE 1 :

Généralités sur le sol

Chapitre 1 : GÉNÉRALITÉS SUR LE SOL :

1.1. Le sol :

Les sols constituent l'élément essentiel des biotopes continentaux. Leur ensemble, dénommé pédosphère, résulte de l'interaction de deux compartiments biosphériques, l'atmosphère et les deux couches superficielles de la lithosphère. C'est l'altération des roches mères, due à des forces chimiques et biologiques, qui donne naissance au régolite (manteau superficiel de débris), lui-même transformé en ce que l'on appelle sol. Les cinq principaux facteurs impliqués dans la formation du sol sont la roche mère, le climat, la topographie, l'activité biologique et le temps (**Atlas et Bartha, 1992.**).

Le sol a de nombreuses fonctions, c'est un milieu biologique dans lequel se développent des organismes vivants. Ce développement dépend de la qualité du sol ou sa fertilité (quantité de carbone, d'azote, capacité d'échange ionique, etc.). C'est aussi un acteur déterminant du cycle de l'eau et de sa qualité (source de pollution, capacité de rétention des polluants et de biodégradation). Le sol joue aussi un rôle prédominant dans tous les cycles biogéochimiques (**Quénéa, 2004.**).

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. La 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⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, 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⁺, Ca²⁺ et Mg²⁺ (**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'actinomyètes, des champignons et une microfaune formée de protozoaires, nématodes, insectes, vers de terre (Quénéa, 2004.).

1.2.2. La 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. La 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 (Soulas et al., 1983.). L'air du sol contient également du NO , N_2O , NH_3 , CH_4 , H_2S et parfois, des composés organiques volatils (Tarayre 2010 ; Calvet, 2000.).

1.3. Propriétés physico-chimiques

1.3.1. Texture :

La texture d'un sol correspond à la répartition des minéraux par catégorie de grosseur. Le sable, le silt et l'argile constituent les particules les plus petites d'un sol, mais on peut aussi y trouver du gravier (de 0,2 cm à 2 cm), des cailloux (de 2 cm à 20 cm) ainsi que des blocs (>20 cm). Les sols sont classés suivant leurs proportions relatives en particules d'argile, de limon et de sable(Annexe1).

1.3.2. Porosité

Elle est définie comme étant le rapport du volume de vide sur le volume total apparent, sa valeur est comprise entre 30 et 60 % dans les sols les plus courants, mais elle peut atteindre 90 % dans les tourbes (Tarayre 2010)

1.3.3. Perméabilité

La perméabilité du sol est une grandeur qui mesure l'aptitude du sol à se laisser traverser par l'eau. C'est l'un des paramètres qui régit le transport des polluants dans le sous-sol. La perméabilité du sol à l'air détermine la faisabilité de traitements in situ par venting ou par extraction sous pression réduite (Boudouch, 2009).

1.3.4. Humidité

La teneur en eau ou taux d'humidité d'un sol est exprimée en pourcentage massique et est définie comme étant la quantité totale d'eau retenue dans le sol rapportée à son poids humide. Cette propriété renseigne peu sur le sol, parce que sensible aux précipitations et aux différents états de l'eau dans le sol. L'ensemble des variations de cette grandeur dues aux changements climatiques au cours de l'année définit le régime hydrique du sol (Duchaufour, 1998).

1.3.5. Capacité d'échange

La capacité d'échange mesure la quantité d'éléments échangeables qu'un sol peut retenir. Elle est fonction de la teneur en argile, du type d'argile et de la teneur en humus (Engels, 2002).

1.3.6. pH :

L'acidité d'un sol traduit la concentration en ions H⁺. Les sources d'ions H⁺ dans le sol sont de deux types : organique et minéral (Engels, 2002). L'acidité varie en fonction :

- Des conditions climatiques générales et locales ;
- De la nature de la roche-mère ;
- Des processus d'humification ;
- Des pratiques culturales (Engels, 2002).

Le pH influence la nature des organismes vivants (Engels, 2002) et peut contrôler les conditions de biodégradation.

1.3.7. Hétérogénéité

Le sol présente une certaine hétérogénéité du fait qu'il soit constitué de plusieurs couches superposées. Cette hétérogénéité donne lieu à des variations de ses propriétés physico-chimiques avec la profondeur. Cette propriété a un rôle majeur dans l'étude de la diffusion, de l'adsorption, de la rétention et de la persistance des polluants (Yaron et al., 1996) et par conséquent de la distribution des polluants.

1.4. Microorganismes des sols

La population microbienne du sol, connue sous le nom de microflore tellurique, se compose de cinq groupes principaux de micro-organismes : bactéries, actinomycètes, champignons, algues, protozoaires. Les bactéries sont les plus abondantes. Les premiers quinze centimètres d'un sol constituent, en général, la partie la plus active biologiquement.

Parmi les micro-organismes responsables de la dégradation des matières organiques, il est possible de distinguer **(Rifaldi et al., 2006)** les bactéries hétérotrophes, les actinomycètes et les champignons.

Il est en général admis que la densité de la microflore bactérienne totale, exprimée en nombre de cellules bactériennes par gramme de sol, est comprise entre 10^6 et 10^9 **(King, 1996, Battelle, 1996.)**.

Un sol non pollué constitue un réservoir très important de microorganismes (bactéries et champignons). La densité bactérienne est estimée à $10^{+6} - 10^{+9}$ UFC par gramme de sol sec des horizons superficiels présentant une biomasse de 1500 kg par hectare pour une profondeur de 20 cm. Les champignons, pour leur part, est peuvent former une biomasse atteignant 3500 kg par hectare **(Girard et al., 2011)**

CHAPITRE 2 :

Pollution du sol et Techniques de traitement

Chapitre 2 : POLLUTION DU SOL ET TECHNIQUES DE TRAITEMENT

Un site pollué est défini comme « un site qui, du fait d'anciens dépôts de déchets ou d'infiltration de substances polluantes dues à des fuites, des épandages de produits chimiques ou des rejets accidentels, présente une pollution susceptible de provoquer une nuisance ou un risque pérenne pour les personnes ou l'environnement. (Ministère en charge de l'écologie).

Jeannot et al. (2000) distinguent deux types de pollution des sols :

La pollution localisée : Elle se distingue par la présence ponctuelle dans les sols de substances dangereuses due à des déversements, fuites ou dépôts de déchets ;

La pollution diffuse : Elle implique des polluants à faible concentration sur de grandes surfaces, qui proviennent généralement d'épandages d'engrais ou pesticides, retombées atmosphériques.

2.1. Polluants du sol

Les polluant du sol sont très variés et sont souvent toxiques pour l'homme (**Roger et Jacq, 2000**). On distingue parmi eux :

Les métaux lourds qui se trouvent être très néfastes pour la faune et la flore (Tableau 1.1) ainsi que pour l'homme, peuvent à la fois être présents naturellement dans les sols ou le résultat d'activités humaines.

Tableau 1.1 : Toxicités des éléments traces envers les animaux et végétaux (**Yaron et al,1996**)

Toxique pour les végétaux	Toxique pour les animaux	Toxique pour les végétaux et les animaux
B	Ag	As
Cr	Hg	Be
Cu	Mo (5-20 ppm)	Bi
F	Sb	Cd
Mn (< pH 5)	Sn	Co
		Ni
		Pb

On peut rencontrer aussi une pollution sous forme organique ou inorganique due aux pesticides, aux phtalates, ou aux solvants chlorés. Ce genre de pollution se trouve principalement posé par les nitrates, les nitrites et l'ammonium (NO_2^- , NO_3^- , NO , N_2 , et

NH_4^+) qui sont les formes minérales les plus courantes, l'azote peut former des complexes avec les substances ligneuses ou humiques qui s'adsorbent sur les argiles.

Nous nous intéresserons à la pollution par les hydrocarbures dans le cadre de ce travail. Cette pollution est une préoccupation majeure en raison du nombre de sites contaminés et de leur impact sur l'environnement et la santé humaine pour de nombreux pays. Le recensement des sites et des sols pollués et la caractérisation des polluants mettent en évidence que les hydrocarbures seraient impliqués dans plus de 70% des cas (ADEME, 2009) tel que illustré dans les exemples suivants :

- Baker et Herson (1994) : cité par Pao et al. (2008) rapportent que plus de 1200 sites contaminés par les hydrocarbures sont sous régulation aux États-Unis et environ plus de 32000 sites étaient considérés comme sources de contamination potentielle.

-En Chine, à Taiwan, jusqu'en 2002, plus de 400 stations de gaz avaient des problèmes de pollution potentielle par les hydrocarbures pétroliers du fait de pipelines vétustes ou de fuites de réservoirs de stockage (Che, 2002).

-En Europe, l'Agence européenne de l'environnement estime à environ 250 000 le nombre de sites contaminés en 2006 et nécessitant des mesures de réhabilitation.

L'analyse des polluants des sites et sols pollués, ou potentiellement pollués tel qu'illustré sur la figure 1.1 met en évidence l'importance de la pollution majoritaire par les hydrocarbures.

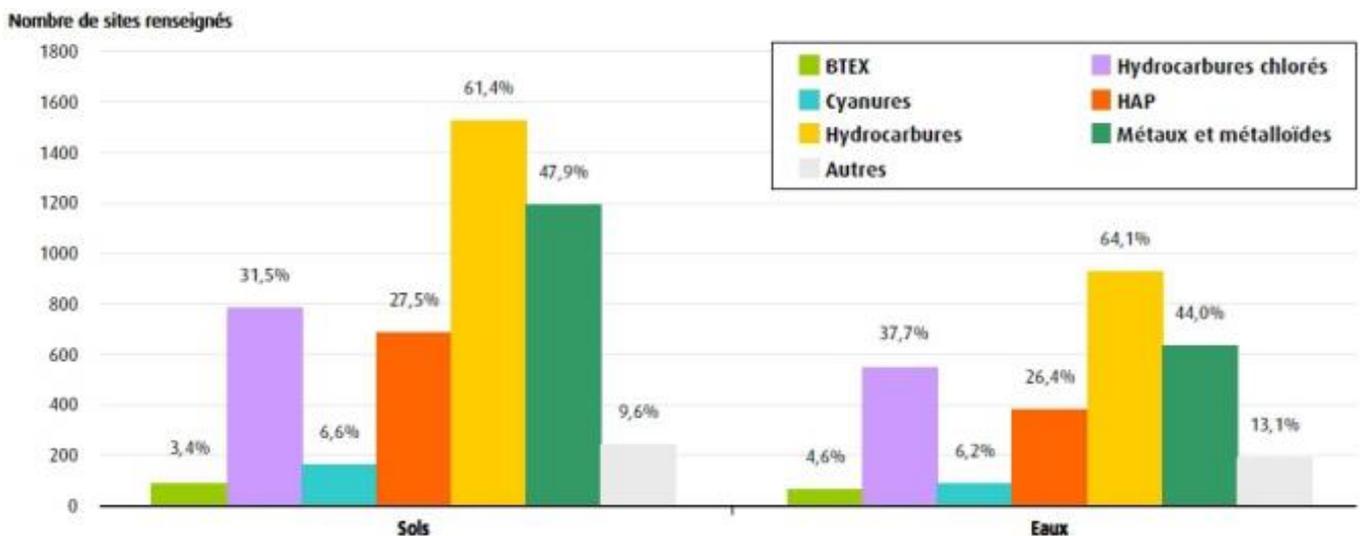


Figure 1.1 : Répartition des familles de polluants identifiées dans les sols ou dans les nappes des sites pollués évalués début 2012 (CGDD-SOeS, 2013.)

2.1.1. Fuels

L'utilisation massive des fuels et produits pétroliers dans une vaste étendue d'applications (carburant, source d'énergie, lubrifiant, fabrication de nombreux produits commerciaux) constitue un risque permanent de déversements accidentels dans l'environnement et est à l'origine de la pollution des sites et sols.

Les fuels, combustibles issus du raffinage du pétrole, sont des mélanges complexes d'hydrocarbures qui diffèrent de par leur composition selon la coupe de distillation.

Les essences sont par exemple composées de 35% d'alcane, 36% de BTEX, 9% de n-alcane, 4% d'alcène, 2% de cyclo-alcane et enfin 14% d'autres composés aromatiques (Marchal et al, 2003).

Le diesel est composé de 46% d'iso-alcane et cyclo-alcane, 24% de n-alcane et 30% d'autres composés aromatiques. -Le naphène constitue la majeure partie des cyclo-alcane présents dans le diesel (Marchal et al., 2003).

2.1.1.1. Hydrocarbures

Composés exclusivement d'atomes de carbone et d'hydrogène, les hydrocarbures peuvent être saturés et insaturés. Ils peuvent être linéaires, ramifiés ou cycliques. On distingue les alcane, les alcène et alcyne, et les composés aromatiques.

Les alcane (méthane, éthane, propane, butane, etc.) sont composés de liaisons simples, qu'elles soient aliphatiques ou cycliques. Les alcène (éthylène, propène, butène, etc.) comportent des doubles liaisons carbone-carbone alors que les alcyne en comportent des triples. Les composés aromatiques possèdent des cycles à doubles liaisons alternées (Tarayre 2012).

2.2. Techniques de traitements

Selon le degré de pollution des sols et du risque qu'ils représentent directement pour la santé humaine et les écosystèmes, des techniques particulières de dépollution doivent être mises en œuvre pour éliminer les polluants ou de les rendre moins toxiques. Il n'existe aucune méthode de remédiation «universelle» applicable à tous les sols pollués (Gan et al, 2009).

La dépollution peut être mise en œuvre à travers plusieurs procédés tels qu'illustrés dans le tableau 1.2.

Parmi les techniques de réhabilitation des sols, nous nous intéresserons en particulier à celles faisant appel à l'oxydation biologique et chimique.

Tableau 1.2 : Différentes techniques de réhabilitation (Arrar, 2007)

Categorie de traitement	Nature de traitement	traitements	Efficacité sur le groupe de contaminants
Confinement	Physique	Confinement hydraulique (pompage)	Composés dissous dans les eaux souterraines
		Confinement physique	
In situ	Physique	Venting/ Extraction sous vide	Composés volatiles et semi volatiles (COV et COSV)
		Extraction double	Composés dissous, adsorbé, en particulier les composés paraffiniques et les organochlorés aliphatiques
		Procédés electro-cinétiques	Pollution métallique
	Biologique	Bioventing	Composés volatiles résiduels, Huiles et lubrifiants du gasoil
		Biosparging	Contaminant qui flottent sur la nappe (LNAL)
		Phytoremédiation	Métaux et nitrates, COV, phosphates, HAP, PCB, solvants
Ex situ	Thermique	Désorption thermique Chauffage direct ou indirect	COV, COSV ,Polychlorobéphenyles, Phénol chloré, Pesticides, Herbicides, Dioxines/ furane
		Pyrolyse chauffage direct ou indirect	
	Chimique	Extraction par solvant	semi-volatiles halogénés, volatil et semi volatile non halogénés, PCB, Pesticides
		Immobilisation	
		Oxydation	Composés organiques
	Biologique	Biostimulation et/ou Bioaugmentation	Hydrocarbures pétroliers, Huiles minérales, composés organiques halogénés ; HAP
		Compostage	Composés peu volatiles
		Landforming	Hydrocarbures peu volatiles, fuel, diesel
		Biopile	Gasols, PCB
		Bioréacteur	Composés organiques

2.2.1. Procédés biologiques

Les procédés biologiques dans le cadre de la bioremédiation des sols représentent toutes les méthodes de traitement faisant appel aux microorganismes : bactéries, champignons et autres.

Le terme de bioremédiation est utilisé pour décrire les processus de dégradation ou d'élimination des contaminants de l'environnement par des microorganismes (**Glazer et Nikaido, 1995**). Cette méthode, peu coûteuse, peut être appliquée in situ, sans excavation de la terre ni dommages au sol ou ex situ avec excavation du sol.

Parmi les différentes méthodes de bioremédiation (bioréacteurs, biopiles, compostage, landfarming, bioventing, ...) des sols contaminés applicables, il est possible de faire appel à l'atténuation naturelle, la biostimulation, et ou la bioaugmentation.

2.2.1.1. Atténuation naturelle

Processus se produisant naturellement dans les sols et les eaux souterraines, sans intervention humaine, visant à réduire la masse, la toxicité, la mobilité, le volume ou la concentration de polluants dans ces milieux.

Les processus impliqués sont la dispersion, la dilution, la volatilisation, l'adsorption, les mécanismes de stabilisation ou de destruction des polluants (dégradation biotique par des bactéries autochtones ou abiotique), qu'ils soient physiques, chimiques ou biologiques (**Mulligan et al, 2004**)

2.2.1.2. Biostimulation

Cette technique consiste à favoriser l'activité des populations microbiennes présentes dans le sol ou dans les eaux souterraines par apport de nutriments et par ajustement des conditions du milieu telles le potentiel d'oxydo-réduction, l'humidité, la température, ... (**Hanna, 2004**).

La biostimulation consiste à stimuler au moyen d'adjuvants chimiques et/ou biochimiques la dégradation des polluants par les micro-organismes indigènes (**Pascal, 2005**). En effet cette opération est effectuée pour augmenter le taux de biodégradation du contaminant, et ce par optimisation des conditions du milieu à savoir :

- la mise au point de l'aération et de l'humidité (pour les techniques aérobies)
- l'ajout de nutriments de croissance (azote et phosphore) à la microflore dégradante

La biostimulation est à la base de toute technique biologique ne nécessitant pas l'adjonction de microorganismes spécifiques sélectionnés. Elle est très utilisée du fait du coût très bas de mise en œuvre. Elle est mise en échec, par exemple, lorsque les microorganismes indigènes n'ont pas le patrimoine génétique pour dégrader les contaminants ou lorsque le contaminant est présent à des concentrations toxiques pour ces microorganismes (Nam et al, 1998).

2.2.1.3. Bioaugmentaion

Cette technique est utilisée lorsque l'activité des microorganismes indigènes est insuffisante. Il s'agit d'ajouter des micro-organismes étrangers spécialisés. Une des voies de recherche actuelle est l'utilisation de micro-organismes génétiquement modifiés pour la dégradation des polluants récalcitrants (Hanna, 2004).

2.2.2. Paramètres contrôlant la biodégradation

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

2.2.2.1. Température

La température a un effet considérable sur la capacité des microorganismes à dégrader les hydrocarbures. Iqbal et al. (2007) ont mis en évidence que la dégradation des HAP et PCP du sol est plus importante à 42°C et est accélérée de 19% par rapport à un traitement à température ambiante (21°C). Outre l'augmentation de l'activité et de la croissance des organismes avec la température, la dégradation plus intense des hydrocarbures à plus forte température est étroitement liée à la solubilité des hydrocarbures qui augmente avec la température, les rendant plus biodisponibles.

2.2.2.2. pH

La plupart des micro-organismes sont capables de se développer dans un intervalle de pH allant de 5 à 9 avec un optimum se situant aux alentours de 7 légèrement alcalin (Gabet, 2004). 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).

2.2.2.3. Humidité

De manière générale, l'eau dans les sols doit être présente en quantité suffisante pour permettre l'activité microbienne. Mais elle peut également la limiter, en empêchant la diffusion de l'oxygène, si elle se trouve en quantité trop importante (Bertheliet al., 1994). Dans ce cas, c'est le développement de communautés bactériennes réductrices qui est favorisé.

Viñaset al., (2005) ont étudié la bioremédiation en microcosmes d'un sol contaminé par la créosote. Dans le cas d'un sol sec, aucune diminution des teneurs en contaminants n'était observée alors que pour un sol humidifié à 40% de la capacité de rétention du sol, la diminution des teneurs en HAP totaux atteint 87% au bout de 200 jours d'incubation.

Antizar-Ladislao et al., (2008) ont, quand à eux, testé la bioremédiation en batch d'un ancien sol contaminé par du goudron de houille à différentes teneurs en eau (0%, 40%, 60% et 80% d'humidité). Ici aussi, la diminution des HAP est très faible dans le cas du sol sec. La teneur en eau optimale s'avère être de 60% avec près de 70% de dégradation des HAP après 98 jours de traitement.

2.2.2.4. Nutriments

L'importance des nutriments dans les processus microbiens est depuis longtemps connue (**Barooah et Borthakur, 1999**). La biodégradation des hydrocarbures est limitée par la disponibilité de l'azote et du phosphore nécessaires aux micro-organismes présents en quantités insuffisantes dans les hydrocarbures. Les sols contaminés où les teneurs intrinsèques en N et P sont faibles, nécessitent l'addition de nutriments pour permettre une augmentation suffisante de biomasse et par conséquent un taux de dégradation significatif des hydrocarbures.

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**).

Des essais de bioremédiation pendant 10 jours d'un sol pollué par des hydrocarbures dans des réacteurs agités ont mis en évidence un taux d'enlèvement des hydrocarbures plus important de 76% comparé à 66% dans le cas de sol amendé par des produits inorganiques. (**Arrar, 2007**).

2.2.2.5. La disponibilité des microorganismes dans les processus biologiques :

Un sol non pollué constitue un réservoir très important de microorganismes (bactéries et champignons). La densité bactérienne est estimée à $10^{+6} - 10^{+9}$ UFC par gramme de sol sec des horizons superficiels présentant une biomasse de 1500 kg par hectare pour une profondeur de 20 cm. Les champignons, pour leur part, peuvent former une biomasse atteignant 3500 kg par hectare (**Girard et al., 2011**)

2.2.3. Procédés d'oxydation avancée (POA)

Les procédés d'oxydation avancée (POA) ont été définis pour la première fois par **Glaze et al. (1987)** comme étant des procédés de traitement opérant à température et pression ambiantes, qui conduisent à la formation de radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) non sélectifs et très réactifs. Ces derniers réagissent quasi instantanément avec les composés

organiques selon **Land et Ebert, (1967)** du fait de leur réactivité très élevée. Ils sont capables de détruire la majorité des composés organiques et organométalliques jusqu'à leur minéralisation totale. Ils peuvent être produits par différents procédés chimiques, photochimiques, biologiques, électrochimiques, ...etc.

Les POA 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 POA sont généralement plus performants, bien que certains d'entre eux produisent également des sous-produits réfractaires et que la dépense énergétique et/ou en réactifs supplémentaires est souvent un frein à leur utilisation industrielle (**Golich et Bahnemann, 1997**).

Les procédés d'oxydation avancée sont largement utilisés pour les raisons suivantes :

- Efficacité à éliminer les polluants organiques indépendamment de leur nature et de leur composition très variables ;
- Absence de déchets secondaires, c'est-à-dire pas de production d'autres composés toxiques (**Oturan et al.2008**) ;
- Utilisation de produits facilement dégradables (**Glaze et al, 1987,Oturan et al., 2008**).

2.2.3.1. Procédés basés sur le réactif de Fenton

Le système de Fenton classique consiste en un simple mélange de deux réactifs, le fer ferreux et le peroxyde d'hydrogène (**Neyens et Baeyens, 2003**). D'autres systèmes Fenton ont été développés ces dernières années pour améliorer les performances de ce procédé, et réduire le coût d'utilisation dans certains cas.

Le peroxyde d'hydrogène, H₂O₂, est habituellement couplé à des catalyseurs métalliques afin de produire des radicaux hydroxyles beaucoup plus puissants, le plus courant étant l'ion ferreux Fe²⁺ suivant la réaction 1 :



L'oxydation, se fait à des pH acides inférieurs à 5, car au-dessus de cette valeur les ions ferreux ont tendance à précipiter (**Baldrian et al. 2005**)

L'utilisation de H₂O₂ et des sels de fer présente beaucoup d'avantages comparé à d'autres oxydants dans la mesure où le peroxyde d'oxygène est relativement peu coûteux, assez facile à gérer et ne pollue pas l'environnement. Les sels de fer sont également bon marché et ne constituent pas un problème pour l'environnement. Aucune toxicité n'a été observée chez l'homme, et ce même à des doses élevées de fer (**Ganz et Hepcidin, 2003**) à l'instar des autres sels qui peuvent engendrer une nouvelle pollution et rendre toxique le milieu car beaucoup d'entre eux sont toxiques même à l'état de traces.

a. Mécanisme de décomposition du réactif de Fenton

La réaction spontanée entre les sels ferreux (Fe^{2+}) et le peroxyde d'oxygène en milieu acide passe par l'oxydation des ions ferreux et la formation des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) (réaction 1). Elle peut être suivie par plusieurs réactions (2-5).



Cette série de réactions présente seulement les réactions majoritaires dans le procédé Fenton où le fer joue le rôle d'un catalyseur, sans prendre en considération les produits intermédiaires qui sont principalement des espèces binucléaires (**Daneshvar et al, 2007**).

Le fer peut se trouver présent initialement dans le procédé Fenton sous deux formes ferreux Fe^{2+} ou ferriques Fe^{3+} , mais la vitesse de dégradation du polluant est plus faible dans le cas du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ que celui de $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$. Cela est dû à l'étape de réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} avant la production des $\cdot\text{OH}$ (**Simon, 2004**)

Le schéma ci-dessous montre le processus de la réaction fenton, il est a noté que le succès de ce traitement dépend soigneusement de l'optimisation des conditions opératoires :

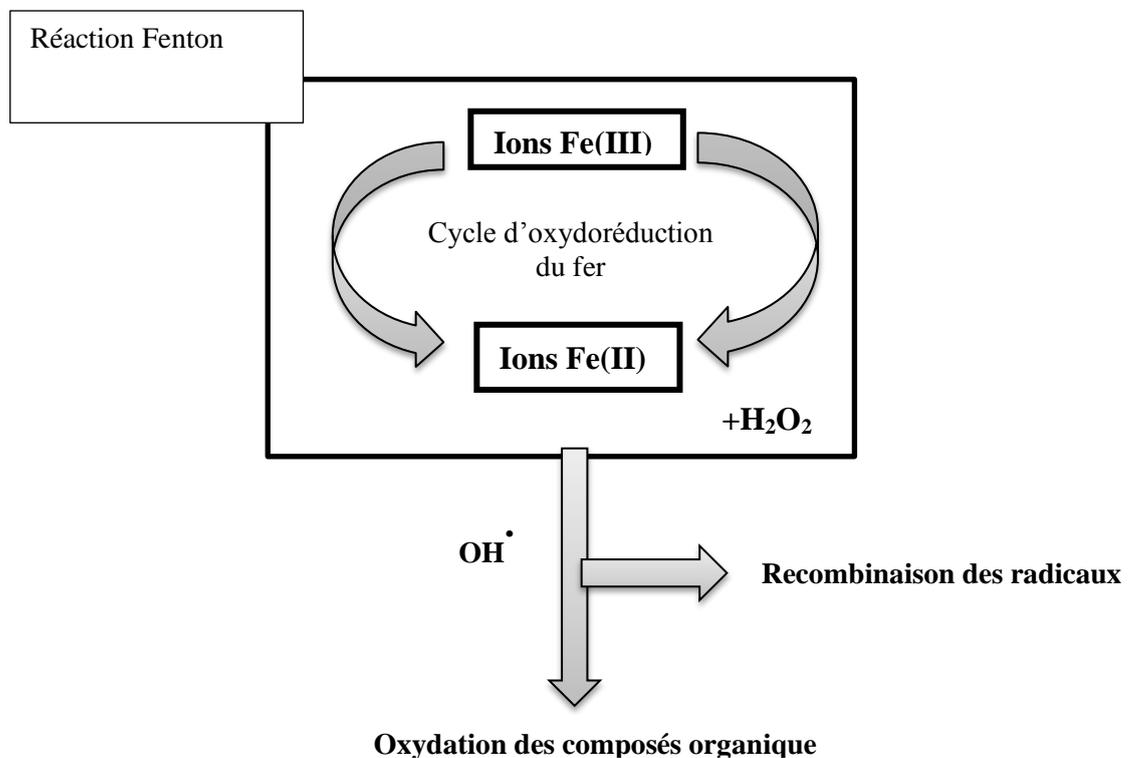


Figure 1.2: Oxydation de composés organiques par réaction Fenton (Venny et al, 2012).

2.2.3.2. Influence des paramètres opératoires

Le succès des traitements par oxydation Fenton dépend soigneusement de l'optimisation des conditions opératoires. Son efficacité dépend de plusieurs facteurs :

Température

La température améliore la vitesse des réactions impliquées dans le mécanisme d'oxydation Fenton (loi d'Arrhénius). Elle favorise aussi la décomposition de H₂O₂ en oxygène et eau, en particulier au-delà de 60°C. Il n'y a pas de consensus sur l'effet de la température (valeur optimale ou valeur la plus haute préférable), mais en général des températures supérieures à 60°C ne sont pas utilisées (Khamaruddin et al., 2011).

pH

La réaction de Fenton s'applique de façon optimale à un pH compris entre 2,5 et 4 (Gallard et al.1998). En effet, en dessous du pH 2,5, trois mécanismes vont diminuer l'efficacité de la réaction :

La formation de complexe ferreux,

L'inhibition de la réaction entre Fe²⁺ et H₂O₂ (Sanz et al, 2003),

L'accroissement à faible pH du rôle de piègeur de radicaux du peroxyde d'hydrogène.

D'autre part au-delà de pH 5, la formation de complexes ferriques peut également inhiber la réaction.

Oxygène dissous

L'oxygène dissous provoque d'abord une oxydation directe de Fe(II) :



Cependant cette réaction est assez lente en milieu acide (Haddou, 2010). L'oxygène dissous est aussi à l'origine de la formation de radicaux peroxydes organiques ROO•(7)



à leur tour impliqués dans les réactions suivantes (Legrini et al., 1993)





Ces radicaux contribuent donc également à l'oxydation de Fe(II) et à la formation des radicaux peu actifs $\text{HO}_2\cdot$, mais d'un autre côté ils limitent la réaction de dimérisation des radicaux $\text{R}\cdot$.

Ainsi l'effet net de l'oxygène dissous peut être positif ou négatif selon les conditions opératoires utilisées, mais généralement il ne modifie que peu le taux de minéralisation atteint (**Haddou, 2010**). Par ailleurs, certaines réactions, notamment celles mettant en jeu les radicaux $\text{HO}_2\cdot$ et $\text{O}_2\cdot^-$ produisent de l'oxygène moléculaire avec des constantes de vitesse non négligeables (entre 10^5 et $10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$) et il est donc difficile de travailler en l'absence totale d'oxygène dissous (**Flotron, 2004**).

concentration des réactifs – rapport $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$

Une augmentation de la concentration en fer accélère la cinétique d'oxydation sans toutefois influencer le rendement de celle-ci. Au contraire, une élévation de la quantité de peroxyde d'hydrogène additionnée entraîne un accroissement de l'efficacité de dégradation sans influence notable sur la cinétique (**Neyens et al. 2003**).

Une dégradation optimale avec une cinétique rapide peut donc être obtenue en augmentant la concentration des deux réactifs. Toutefois, travailler en présence d'un très grand excès de réactifs peut devenir un facteur limitant, le fer ferreux et le peroxyde d'hydrogène pouvant se comporter comme des pièges à radicaux.

2.2.3.3. Variante du procédé Fenton

Le procédé Fenton dans le domaine de traitement des sols pollués par la matière organique a reçu beaucoup d'attention. Cela est dû à sa simplicité et les conditions opératoires à pression et température ambiante (**Ferrarese et al, 2008**). Trois grandes variantes du procédés Fenton, en fonction des conditions sont utilisés:

Fenton classique(CF)

Ce procédés repose sur l'ajout des réactifs de Fenton mais son utilisation est très limité dans les traitements in situ dû au domaine de pH d'application très acide(pH 2-4) et la limite de mobilité des réactifs ajoutés en surface. Par ailleurs un léger changement de pH réduit l'efficacité du système ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) selon **Northup et Cassidy,(2008)** (**Venny et al., 2012**)

Fenton modifié (MF)

Le besoin d'acidification pour l'application du traitement (CF) peut être évité en utilisant les réactifs de Fenton modifié. Sans acidification de sol, le stress sur les bactéries indigènes est alors minimisé. Le traitement par (MF) se base par exemple sur l'ajout d'agent chélate qui peuvent prévenir la précipitation du fer même à des conditions opératoire de Ph proche de la neutralité. Le traitement Fenton modifié (MF) est donc préféré au Fenton conventionnel (CF) au vu de la compatibilité du pH du sol avec les microorganismes présents dans ce dernier.

Plusieurs définitions existent du Fenton modifié MF par exemple **Nam et al, (2001)** décrivent l'addition de CA dans les procédés conventionnels avec un maintien du pH dans l'intervalle(6.0-6.5) (**Yap et al, 2011**) définissent le MF comme un réacteur catalytique homogène dérivons de la réaction Fenton conventionnel **Palmroth et al. (2006)**(**Venny et al., 2012**) ont reconnu l'application d'un concentré d'oxydant (0,4 g H₂O₂/g de sol) sans ajout de fer ou d'agent chélate dans les condition de pH de la réaction MF .

Fenton like

Depuis 1990, le fer zéro valent a été utilisé pour connaitre le potentiel de réduction des contaminants tel que les PCBs, solvant chlorés et métaux lourd présents dans les eaux souterraines. Récemment les particules de fer zéro valent (nZVI) ont été testé pour faciliter la biodégradation des polluants dans le sol. **Chang et Kang, (2009)** qui ont évalué l'enlèvement des pyrènes dans le sol en utilisant le fer zéro valent (nZVI) qui a conclu que ces particules étais plus efficace que les autres particules micrométrique ZVI (mZVI<10 lm).

Toute réaction Fenton qui utilise une source de fer non dissoute est définie comme étant une réaction Fenton-Like (**Haddou, 2010**) .Celle-ci peut être catalysée par une source hétérogène de fer, ou d'autres métaux de transition déjà présents dans la solution. Dans le cas des sols, la réaction Fenton se fait entre le peroxyde d'hydrogène et le fer dissout dans le sol ou sous forme minérale.

Actuellement, la mise en œuvre de particules nZVI est limitée aux polluants chlorés et la dégradation de phénol dans le traitement des eaux (**Venny et al., 2012**)

2.2.4. Procédés combiné

Le couplage des procédés entre eux a ouvert la porte a de nouveaux types de traitement. En effet, la présence de polluants organique récalcitrant (POP_s) avec leur durée de dégradation lente et leur résistance ainsi que leur toxicité (**Xie et al, 2010**) a mené depuis quelque années à rechercher des procédés efficaces en terme de rendement, de cout et de durée de décontamination. Le couplage de procédés Fenton a des traitements biologiques sont de plus en plus envisagés des procédés combinés permettent de traiter efficacement une large gamme de polluants organiques.

Des recherches plus récentes indiquent que la combinaison du traitement Fenton avec la bio-remédiation augmente l'efficacité de l'enlèvement des POP de différentes manières, contrairement aux autres techniques de dépollution biologiques. La bio-remédiation s'inscrit dans un cadre écologique selon **Ward et al, (2003)**, mais la biodégradation in situ des POP se fait de façon très lente (**Eriksson et al, 2003**), **Carmichael et al, (1997)** et **Nam et al, (1998)**. **Kanel et al. (2003)** ont dit que la bio-remédiation seule n'est pas un procédé fiable en terme de temps pour le traitement des POP.

On retrouve dans la littérature :

Les travaux de **Kulik et al, (2006)** sur le traitement d'un sol sableux pollué par des HAP par procédé Fenton-like et atténuation naturelle ont donné de très bons résultats de l'ordre de 94% d'enlèvement de HAP dans un sol sableux.

Manzano et al, (2004)

MF suivie par biodégradation aérobie dans le but de la minéralisation des PCB.

Résultats :

Les PCB n'ont pas été minéralisés pendant le traitement Fenton mais ont produit une série de produits solubles dans l'liquide surnageant. Après 15 jours, la biodégradation aérobie subséquente a produit 72 % des produits minéralisés générés à partir du processus Fenton.

Travaux de **Valderrama et al, (2009)** dans le but de suppression de HAP.

Résultats :

La biodégradation a été influencée par les HAP hydrophobes. Les HAP tricycliques étaient plus sensibles au traitement, tandis que les HAP de poids moléculaire élevé ont été éliminés de manière moins efficace. Le traitement combiné a entraîné une élimination maximale de HAP 75% avec 30 % d'augmentation en raison de la biodégradation.

Durant le couplage entre le procédé Fenton et le traitement biologique d'un sol pollué par des hydrocarbures, les radicaux hydroxyles réagissent avec les contaminants organiques à des taux près de leurs limites théoriques, contrôlés eux-mêmes par le taux de diffusion dans l'eau (**Kulik et al, 2005**). Ces réactions permettent de traiter les contaminants à un taux plus rapide que lors de la désorption ou des processus de dissolution (**Kakarla et al, 1997**).

Il a été établi que les réactions par Fenton mènent à des produits d'oxydation plus solubles dans l'eau et avec une meilleure disponibilité pour les microorganismes (**Nam et al, 2001**)

Partie 2 :

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.

2.1. Dispositif expérimental:

Le dispositif expérimental, à l'échelle laboratoire est composé essentiellement des flacons d'une capacité d'un litre, d'un diamètre moyen de 9,5cm et d'une hauteur de 17cm, contenant 600g de sol pollué par des hydrocarbures à traiter. Ces réacteurs sont fermés et recouverts de papier aluminium pour éviter tout contact avec la lumière et par conséquent la photo-oxydation. Ils sont disposés sur un agitateur (WiseShake SHO-2D) durant 48 heures pour être ensuite placés dans un bain marie à 27°C durant 8 semaines. Les échantillons de sol sont agités manuellement et régulièrement durant la deuxième phase du traitement.

2.2. 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.

2.2.1. Caractéristiques physico-chimiques du sol

2.2.1.1. Analyse granulométrique

La répartition selon la taille est obtenue par analyse granulométrique par la méthode du tamisage et sédimentométrie (annexe 1). Cette opération consiste à placer un échantillon représentatif de particules solides dans un appareil de tamisage comportant plusieurs tamis d'ouvertures déterminées 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.

2.2.1.2. 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.

2.2.1.3. 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 :

$$Hu(\%) = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100 \quad (2.1)$$

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 (%).

2.2.1.4. Carbone organique

Selon la méthode Anne (norme NF ISO 14235), la détermination de la teneur en matière organique MO du sol 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 (annexe 1)

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

$$CO(\%) = \frac{(Y-X) \times 0,615 \times \left(\frac{100}{V'}\right) \times \left(\frac{100}{P}\right)}{1000} \quad (2.2)$$

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 (%).

2.2.1.5. 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 :

$$MO(\%) = \frac{m_2 - m_3}{m_1} \times 100 \quad (2.3)$$

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 en pourcentage (%).

2.2.1.6. 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 (annexe 1), 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 :

$$m_T = m_S + m_P + m_{ex} \quad (2.4)$$

Et le volume total du solide immergé est :

$$V_T = V_S + V_P \quad (2.5)$$

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) ;

T : volume apparent du solide (cm³) ;

V_S : volume du solide (cm³) ;

V_P : volume d'eau emprisonné dans les pores (cm³).

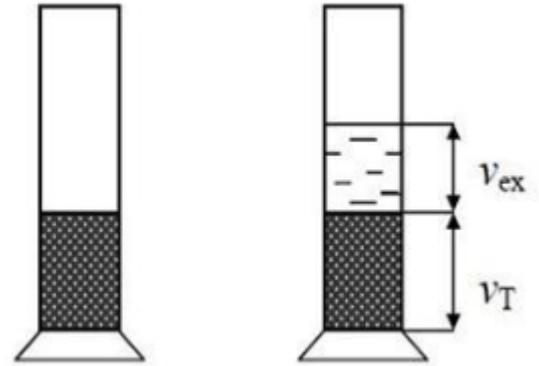
La masse volumique du solide ρ_s s'écrit alors :

$$\rho_s = m_S / V_S = m_S / (V_T - V_P) \quad (2.6)$$

Avec :

$$V_P = (m_T - m_S - m_{ex}) / \rho_{eau} \quad (2.7)$$

$$\text{Et :} \quad m_{ex} = V_{ex} \times \rho_{eau} \quad (2.8)$$



2.2.1.7. Perméabilité

Cet essai a été réalisé au sein du LCTP (Laboratoire Centrale des Travaux Publics) d'Hussein Dey à Alger. Un échantillon de sol est placé dans un moule cylindrique de section "S" et une hauteur "L" qui est relié d'une part à un tube gradué de section "s" qui sert à alimenter l'échantillon par l'eau, et d'autre part à un tube de collecte de l'eau dégagée du moule.

L'échantillon est saturé au préalable par l'eau. L'eau dans le tube circule dans l'échantillon et on mesure le temps "t" nécessaire pour une baisse du niveau d'eau dans le tube de "hco" correspondant à la perte de charge. On remarque que le niveau d'eau baisse avec une vitesse suffisamment lente, pour pouvoir supposer que le régime d'écoulement est permanent et d'appliquer ainsi la loi de Darcy. En mesurant les niveaux d'eau par rapport à celui du tube de sortie, aux instants t1 et t2, soient h1 et h2, on aura la perméabilité β qui est égale à :

$$\beta = \frac{s \times L}{s \times t} \ln\left(\frac{h_1}{h_2}\right) \quad (2.9)$$

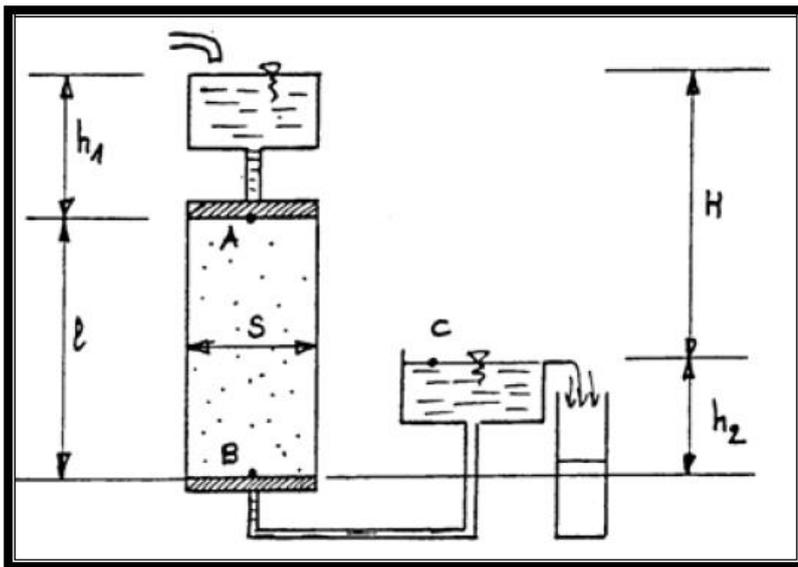


Figure 2.1: Schéma de principe d'un perméamètre à charge constante

2.2.1.8. Nutriments

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

2.2.1.8.1. Nitrites

Selon la norme (ISO 677-NF EN 26777), les nitrites sont dosés par la méthode de

réactif de diazotation (annexe 3). 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).

2.2.1.8.2. Nitrates

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

2.2.1.8.3. 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).

2.2.1.8.4. 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)

2.2.2. Caractéristiques bactériologiques du sol

2.2.2.1. Méthode de dilution

Cette analyse est basée essentiellement sur le dénombrement de la population microbienne autochtone d'un côté et de l'autre 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.

❖Préparation des échantillons

Microorganisme totaux : 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.

Microorganisme dégradeur : La même opération est refaite pour les microorganismes dégradeur sauf que les dilutions se font dans un milieu minéral pollué par le gasoil pour ne favoriser que la prolifération des dégradeurs au lieu de l'eau physiologique.

❖ 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 .

2.2.3. Hydrocarbures du sol

2.2.3.1. Extraction des hydrocarbures

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

La pollution du sol et des sites par les hydrocarbures et leur réhabilitation sont des sujets d'actualité dans le domaine de l'environnement et du développement durable. En effet, les hydrocarbures sont les polluants majoritaires du sol qui peuvent être cancérigènes, mutagènes, toxiques et surtout difficilement biodégradables du moins pour une majorité d'entre eux. Ils sont à l'origine de la pollution du sous-sol et des eaux souterraines.

Dans le cadre de la remédiation d'un sol pollué par des hydrocarbures pétroliers (32g/kg de sol sec), nous avons choisi d'étudier l'influence du couplage d'un traitement chimique par oxydation Fenton-like suivi d'un traitement biologique aérobie sur l'efficacité de l'élimination de la pollution du sol. Plusieurs systèmes ont été utilisés à cet effet. Le sol subit un prétraitement chimique (Fenton-like) pour l'ensemble des systèmes à l'exception du témoin tel qu'illustré dans le tableau 4.1.

Le sol pollué par des hydrocarbures pétroliers est conservé à une température de 4°C jusqu'à son utilisation.

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 en eau égale à 30% et le rapport molaire $H_2O_2/Fe/EDTA$ égale 15/4/4. Après 48h de traitement, l'oxydation Fenton est arrêtée par du sulfite de sodium (**Valderrama et al, 2009**) pour entamer les différents traitements dans les réacteurs A,B et C à une température de 24°C dans un bain marie (Tableau 3.1)

L'utilisation de systèmes abiotiques dans les mêmes conditions d'essais 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.

Après 48h d'oxydation Fenton Like, le traitement biologique naturelle dans les réacteurs A,B et C est entamé par biostimulation, par bioaugmentation et par atténuation. Le suivi du traitement biologique est réalisé à partir de la détermination de la biomasse, de l'humidité, du pH, des nutriments et des hydrocarbures totaux du sol (TPH) tous les 7 jours durant 2 mois.

Essais	Conditions	Temps (jours)	Paramètre de mesure
--------	------------	------------------	------------------------

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

Systemes	Reaction	Reacteur			
Biotiques	Oxydation Fenton Like	A	Sol 600g +Peroxyde d'hydrogene + Eau + Fer zero valent+ EDTA Humidite du sol= 30% (H ₂ O ₂ /Fe/EDTA) _{molaire} = 15/4/4 Agitation T=ambiante	2	-pH -Humidite -TPH,
		B			
		C			
		D			
		E			
Biotiques	Oxydation Biologique par Biostimulation	A	+Ajout de -Sulfite de sodium (1%) -N/NH ₄ Cl – P/KH ₂ PO ₄ (C/N/P) _{molaire} =100/10/1 T=24°C	61	-pH -Humidite -Microorganisme totaux -Microorganisme degradeurs -Nutriments -TPH
	Oxydation Biologique par Bioaugmentation	B	+Ajout de -Sulfite de sodium (1%) -Inoculum a raison de 10 ⁶ UFC/g de sol T=24°C		
	Oxydation Biologique par Attenuation naturelle	C	Ajout -Sulfite de sodium (1%) T=24°C		
Abiotiques	Evaporation	D	+Ajout de -Sulfite de sodium (1%) -N/NH ₄ Cl – P/KH ₂ PO ₄ (C/N/P) _{molaire} =100/10/1 -HgCl ₂ (4%) T=24°C	61	-pH -Humidite. -TPH
	Evaporation	E	+Ajout de -Sulfite de sodium (1%) -Inoculum a raison de 10 ⁶ UFC/g de sol -Hgcl2 (4%) T=24°C		
Temoin Biotique	Attenuation naturelle	F	Sol 600g Aucun ajout T ambiante	63	-pH -Humidite -TPH

Avant d'entamer le traitement nous avons determine les caracteristiques du sol. En effet, cette etape est primordiale puisqu'elle nous renseigne sur le comportement du sol vis-à-vis de l'eau et du polluant et nous permet d'ajuster et contrler les parametres

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

pH	7,21	Argile (%)	15,11
Hu(%)	2,46	Limons (%)	28,89
MO(%)	5,97	Sable (%)	56
CO(%)	2,08	Perméabilité (cm/s)	$5,56 \times 10^{-5}$
NO₂⁻ (g/g)	$0,98 \times 10^{-6}$	Texture	Limono-sableuse
NO₃⁻ (g/g)	$1,020 \times 10^{-4}$	D₁₀ (µm)	15
NH₄⁺ (g/g)	$0,600 \times 10^{-6}$	D₆₀ (µm)	160
N_T (g d'azote/g)	$2,37 \times 10^{-5}$	Cu (D₆₀/D₁₀)	10,66
P_T (g de phosphore/g)	$0,53 \times 10^{-6}$	ρ (g/Cm³)	1,61
C/N/P	132188/100/1	porosité	0,41
X (UFC/g sol)	3×10^3	Fer(%)	1,68

L'analyse granulométrique par tamisage et sédimentométrie réalisée au Laboratoire LCTP d'Alger mettent en évidence un sol fin de texture limono-sableuse (Annexe 4).

Le pH est légèrement alcalin et appartient à l'intervalle optimal de biodégradation compris entre 5 et 9. Il est donc favorable pour la croissance des microorganismes autochtones dégradeurs des hydrocarbures (**Gray, 2000**).

L'analyse des nutriments met en évidence des teneurs très faibles des dérivés azotés et en phosphore et un rapport C/N/P très élevé comparé au rapport préconisé pour les traitements biologiques de 100/10/1 (**Chaîneau et al., 2000 ; Kwock et Loh, 2002**).

L'analyse biologique montre que la présence de bactéries est très faible (3.10^3 UFC/g). Ceci pourrait être attribué au faible taux d'humidité et à la carence en nutriments.

Beaucoup de chercheurs **King, (1996) Battelle, (1996)** cité par **Susan et al, (2003)** considèrent que la faisabilité d'un traitement biologique n'est possible qu'avec un minimum de 10^6 UFC/g de sol.

4.2. Traitement du sol

Le but de notre travail étant d'étudier l'influence du couplage d'un traitement chimique; avec un traitement biologique sur l'efficacité du traitement d'un sol pollué par les hydrocarbures pétroliers dans un bioréacteur gaz-solide, nous présenterons les résultats

- de l'oxydation Fenton ;
- suivie de celle de l'oxydation biologique pour les différents essais.

A partir du suivi des paramètres donnés dans le tableau 4.1.

4.2.1. Traitement par oxydation Fenton-like

Le prétraitement par oxydation Fenton-Like est réalisé en utilisant du peroxyde d'hydrogène (30% w/v) catalysé par le fer zero valent en présence d'un agent chélate (EDTA). Un rapport molaire $H_2O_2/Fe/EDTA$ de 15/4/4 (**Ouriache et al., 2016**), déterminé au préalable au niveau du Laboratoire LSTE pour optimiser la réaction Fenton considérée.

Le prétraitement par oxydation Fenton-Like durant 48h pour l'ensemble des systèmes donne les résultats suivants.

4.2.1.1. pH :

Les résultats de mesure du pH pour tous les essais sont illustrés dans le tableau 4.3.

Tableau 4.3: Variation du pH en fonction du temps pour les différents systèmes au cours de l'oxydation Fenton- like

Temps (heure)	0	24	48
pH	7.6	7.2±0.1	7.3±0.1

Nous remarquons une légère acidification du milieu due à la réaction de Fenton like après 48h de traitement.

Le pH du sol demeure toujours légèrement alcalin dans la zone de neutralité favorable pour les réactions biologiques (**Landstedt et al., 2006 ; Nam et al., 2001 ; Lee et al . , 2001**)

4.2.1.2. Hydrocarbures totaux du sol

Le suivi de l'enlèvement du gasoil à partir de la détermination des hydrocarbures totaux du sol (TPH) dans le temps pour les différents systèmes met en évidence une diminution notable de la pollution. En effet, les teneurs en TPH passe de 32,0 à $27,2 \pm 0,4$ g/kg de sol sec durant les 48 premières heures correspondant à un taux d'enlèvement moyen de 15%. Ce résultat relativement faible pourrait être attribué à l'âge de la pollution.

Les Travaux de **Palmroth et al(2006)** mettent en évidence des taux de dégradation par oxydation Fenton modifié durant 10 jours, de 52% et de 25% des HAP dans le cas respectif d'un sol uniformément saturé et d'un sol non uniforme saturé, **Watts et Dilly (1996)** aboutissent à des un taux d'élimination de 70% à 99% des HAP dans le cas de Fenton like seul pendant 90 heures.

Les différences de rendement trouvé dans la littérature comparées à ceux obtenus dans notre étude sont probablement dues temps de traitement plus longs, aux conditions opératoires et aux différents rapports de réactifs fenton utilisés.

4.2.2. Traitement biologique:

Afin d'étudier l'influence du couplage oxydation biologique et chimique sur l'efficacité de dégradation des hydrocarbures totaux du sol dans les différents réacteurs nous nous intéresserons aux différents paramètres de suivi dans les systèmes biotiques que nous comparerons avec ceux obtenus dans les systèmes abiotiques et de contrôle, l'évolution du pH, de la biomasse, des nutriments et des TPH.

4.2.2.1. pH :

Le suivi du pH durant le traitement biologique pour les différents systèmes illustrés dans la figure 4.1 met en évidence que le pH reste inchangé compris entre 6,8 et 8,2 pour les différents systèmes biotiques et abiotiques. A l'inverse, le pH reste constant égale à 7,6 dans le cas du système biotique de contrôle (Témoin).

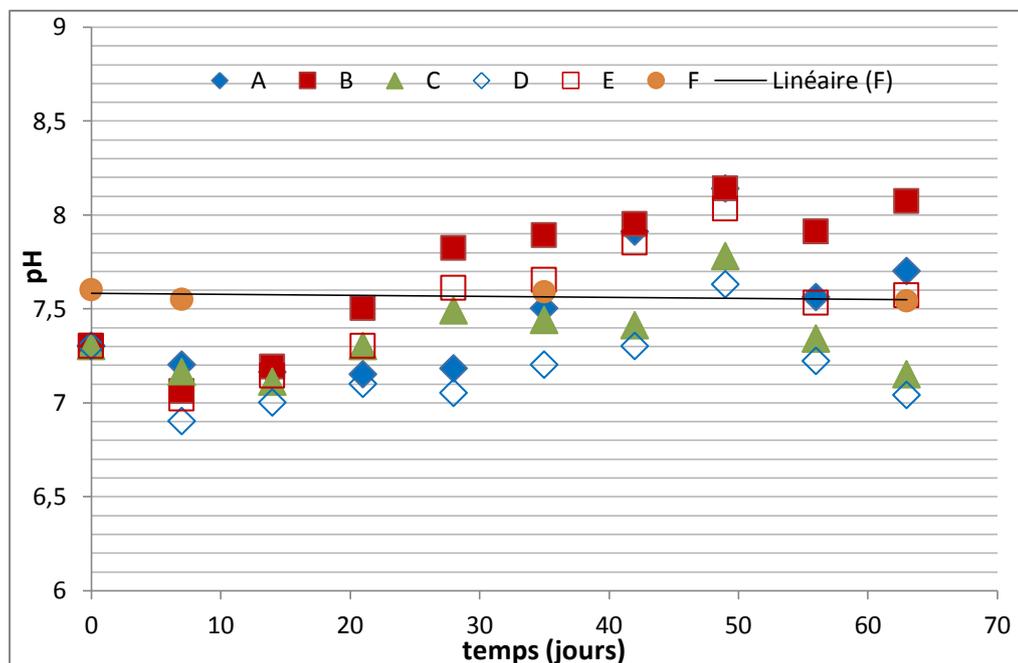
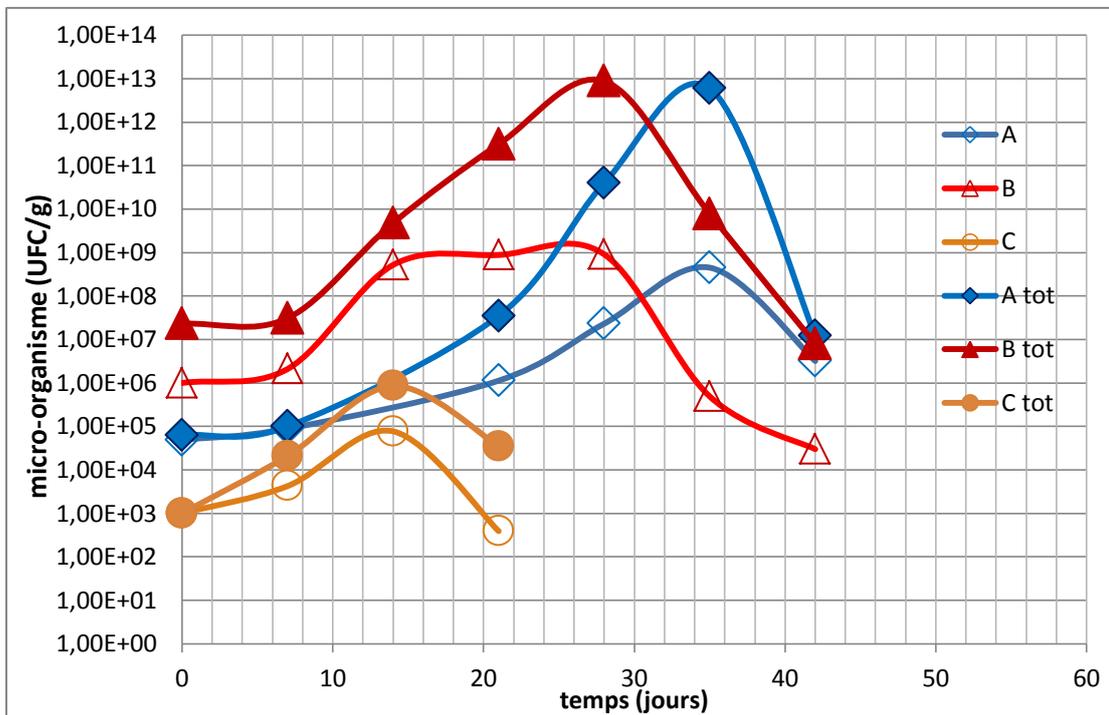


Figure 4.1 : Évolution du pH pour les différents essais étudiés durant le traitement biologique.

4.2.2.2. Biomasse :

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



microbienne.

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

Les résultats expérimentaux de mesure des microorganismes totaux illustrés dans la figure (4.2) mettent en évidence plusieurs phases :

Durant la première semaine nous observons une légère augmentation de la biomasse qui passe de $6,3 \times 10^4$ à 10^5 et de $2,3 \times 10^7$ à $3,1 \times 10^7$ UFC/g de sol pour les cas de la biostimulation et de la bioaugmentation respectivement. Cette variation peut être attribuée à l'adaptation des microorganismes aux nouvelles conditions qui correspond à la phase de latence. En effet, les courbes de croissance microbienne présentent en général différentes phases de latence, d'accélération, de croissance exponentielle, de ralentissement et de déclin.

Par ailleurs, l'addition d'un inoculum n'affecte pas la croissance microbienne dans les conditions d'essais. A l'inverse dans beaucoup de cas une diminution de la biomasse est observée avec l'ajout de l'inoculum. (Yerushalmi *et al.* 2003)

A partir de la 2^{ème} semaine, une phase exponentielle est observée pour l'ensemble des systèmes le nombre des microorganismes totaux augmente de façon linéaire pour atteindre un maximum de $6,01 \times 10^{12}$, $8,8 \times 10^{12}$ et $8,5 \times 10^5$ UFC/g de sol dans les cas de bioaugmentation, biostimulation et atténuation naturelle respectivement. Cette croissance microbienne devrait favoriser la dégradation des TPH.

Dans le cas de la biostimulation, la croissance microbienne est favorisée par la présence de nutriments dans le milieu tandis que pour la bioaugmentation, elle s'est effectuée avec uniquement les nutriments du sol et un rapport C/N/P initial de 132188/100/1.

Le même phénomène est observé pour le système C.

La phase exponentielle est plus étalée dans le cas de la biostimulation que celui de la bioaugmentation, probablement du fait de la présence de nutriments comparée aux deux autres systèmes. Dans le réacteur (C) on observe une augmentation de la biomasse très faible initialement, en dépit du rapport C/N/P qui n'a pas été ajusté suivant les rapports préconisés dans la littérature (**Ferguson et al. 2003 ; Ying, 2011**). 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**). Dans la pratique, les rapports C/N appropriés et/ou optimums pour la biodégradation s'étend de 14/1 selon **Møller et al., (1995)** jusqu'à 560/1 (**Hoyle et al., 1995**) cités par **Ferguson et al, 2003**. D'autres chercheurs trouvent que la croissance microbienne atteint un maximum pour un rapport molaire optimal N/P de 2/1 (**Ying, 2011**). Au-delà de 5/1, la croissance microbienne est inhibée pour devenir négligeable lorsque le rapport N/ P est supérieur à 10 (**Ying, 2011**).

Après 14, 28, et 35 jours de traitement nous remarquons une diminution notable de la biomasse dans les systèmes C, B, A respectivement. On peut parler de phase de déclin avec une biomasse se situant entre $3,5 \times 10^4$ et $1,2 \times 10^7$.

A partir de la 6^{ème} semaine nous notons la disparition des microorganismes dans les systèmes. A et B, alors que pour le réacteur C la limite du dénombrement a été atteinte après 3 semaines.

L'épuisement des nutriments et de la fraction de substrat facilement biodégradable ainsi que la biodisponibilité des hydrocarbures seraient à l'origine de cette diminution.

Les résultats expérimentaux de l'atténuation naturelle en l'absence de prétraitement Fenton mettent en évidence l'absence d'activité microbienne, comparé à l'atténuation naturelle avec prétraitement Fenton ou la biomasse atteint $8,5 \times 10^5$ UFC/g de sol la 2ème semaine de traitement qui diminue (phase de déclin) la semaine suivante. Cette croissance microbienne 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 facilité la biodégradation des hydrocarbures par la flore autochtone.

4.2.2.3. Nutriments :

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 nitrites, nitrates et ammonium et du phosphore.

Les figures 4.3 et 4.4 représentent respectivement l'évolution des teneurs en azote total et en phosphore en fonction du temps.

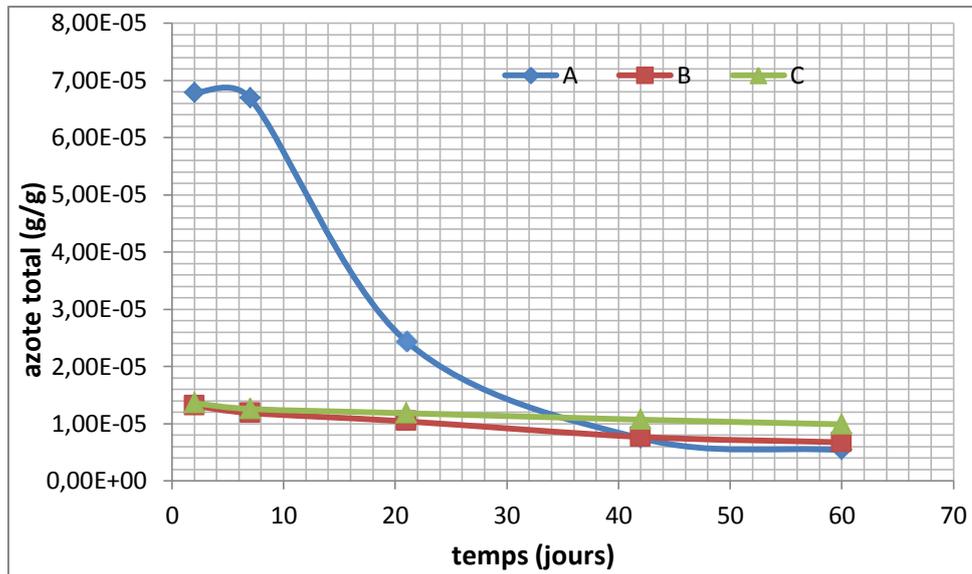


Figure 4.3 : Évolution de l'azote totale pour les différents systèmes biotiques en fonction du temps

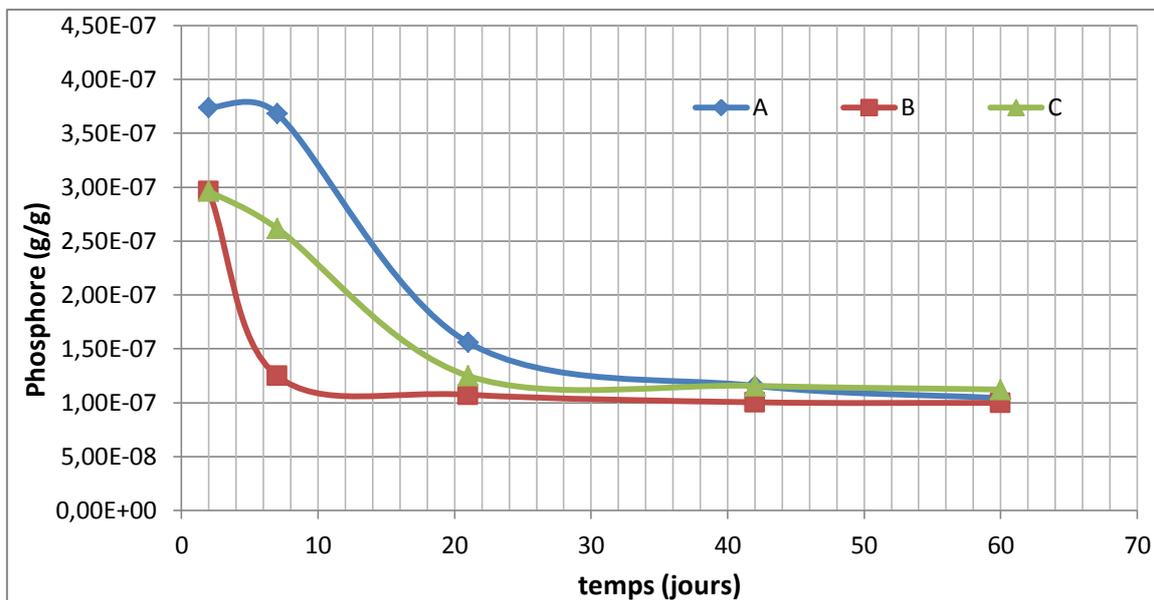


Figure 4.4 : Évolution de phosphore pour les différents systèmes biotiques en fonction du temps.

Nous notons une 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 trois premières semaines dans le cas de la biostimulation, qui correspond à la meilleure croissance microbienne enregistrée. Entre la 3^{ème} et 5^{ème} semaines de traitement nous observons une phase de déclin pour les microorganismes dans les différents systèmes étudiés qui coïncide avec la stabilisation des nutriments dans le milieu.

Pour les systèmes basés sur la bioaugmentation et l'atténuation naturelle, nous notons que le phosphore est un facteur limitant au vu de sa consommation et que les teneurs en azote n'ont subi que de très faibles variations durant le traitement. Ce pourrait être expliqué par la présence d'une autre source d'azote ; issue des hydrocarbures du sol ; utilisé par les microorganismes.

La comparaison des résultats dans les réacteurs A et C met en évidence que l'amendement du sol en azote et en phosphore a permis d'aboutir à une croissance microbienne et à une dégradation plus efficace des TPH

Les sols contaminés qui présente de faibles quantités intrinsèques en azote et en phosphore nécessiteront des ajouts d'éléments nutritifs pour permettre une augmentation suffisante de la biomasse afin qu'une dégradation significative des hydrocarbures se produise. Pour estimer la quantité d'amendement en éléments nutritif nécessaire, le rapport de Redfield (106:16:1) est souvent cité comme un rapport C/N/P optimal ciblé. Des études, entreprises par Bossert et Bartha (1984), Fayad et Overton (1995), Manilal et Alexander (1995), et Raymond et al. (1976), (Ferguson et al, 2003) trouvent que la biodégradation peut être inhibée par l'addition de nutriments.

4.2.2.4. Hydrocarbures totaux du sol :

Le suivi de l'enlèvement du gazoil à partir de la détermination des hydrocarbures totaux du sol (TPH) dans le temps pour les différents essais (figure 4.5), met en évidence une importante diminution de la pollution carbonée les 7 premiers jours pour les 5 systèmes, en particulier dans les réacteurs A et B. Dans le cas du système biotique de contrôle F une faible diminution de 12,5% est enregistrée.

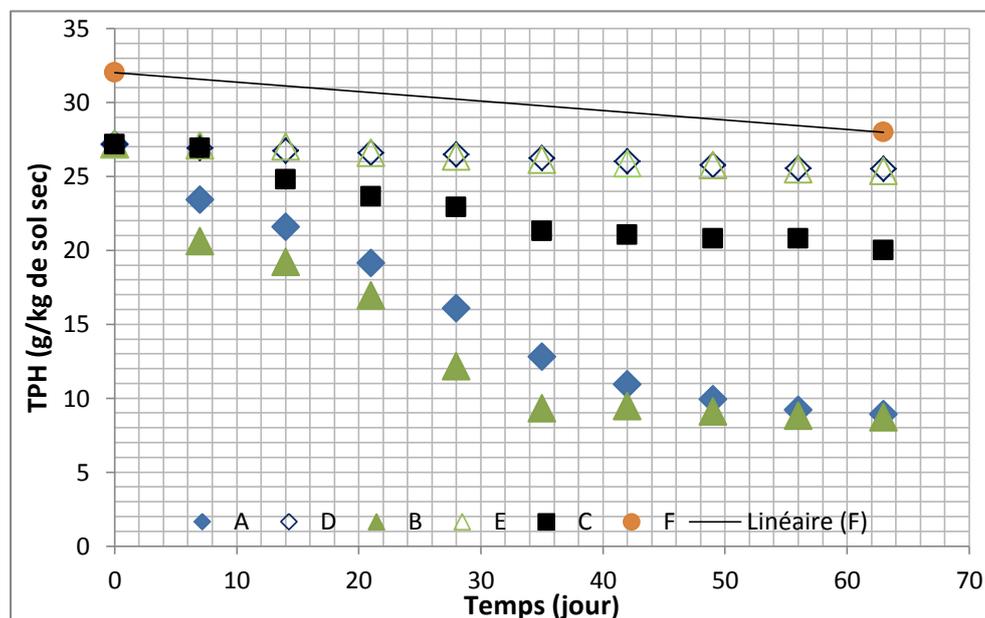


Figure 4.5 : Évolution temporelle des TPH pour les différents essais

On note après 35 jours de traitement, que la diminution des TPH se fait plus lentement pour se stabiliser ensuite à la fin du traitement. Les teneurs en TPH final sont identiques dans les réacteurs biotiques A et B ou elles atteignent une valeur moyenne de 8g/kg de sol, et de 25,5 et 25,3 g/kg de sol pour les mêmes réacteurs abiotique respectivement.

Dans le cas de l'atténuation naturelle après oxydation Fenton like (réacteur C) nous notons une diminution des TPH qui passent de $27.2 \pm 0,4$ à 20g/kg de sol sec après 60 jours de traitement. Dans le cas de l'atténuation naturelle (système F) sans prétraitement, aucune variation des TPH n'est enregistrée, ceci pourrait être attribué au traitement préalable par Fenton-like qui a probablement généré la cassure des grosses molécules et avec une teneur en humidité de 30% ont favorisé l'activité microbienne et la dégradation des TPH comme reporté dans les travaux de **Rivas, (2006) et venny et al, (2012)**.

Par ailleurs, la bioaugmentation agit plus vite que la biostimulation. En effet durant les 34 premiers jours nous notons un taux d'élimination de 70% dans le cas de B comparé à 59% dans le cas de A, pour ensuite se stabiliser à un taux d'enlèvement de 71% pour les

deux cas comme le montre la figure 4.6.

Effectivement, l'addition d'un consortium riche en microorganismes dégradeurs des hydrocarbures pétroliers a contribué de façon significative à la dégradation des hydrocarbures totaux dans le sol avec une vitesse plus importante que celle observée dans le cas du réacteur amendé par les nutriments.

L'élimination des hydrocarbures totaux dans le sol est due aux processus abiotiques (volatilisation et oxydation Fenton...) mais également aux processus biotiques étroitement liés à l'activité microbienne.

4.2.2.5. Rendement :

Plusieurs taux d'enlèvement 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 suivante :

$$\text{Taux d'enlèvement (\%)} = \frac{[\text{TPH}]_0 - [\text{TPH}]}{[\text{TPH}]_0} \quad (4.1)$$

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'enlèvement du gazoil au cours du temps pour les différents systèmes.

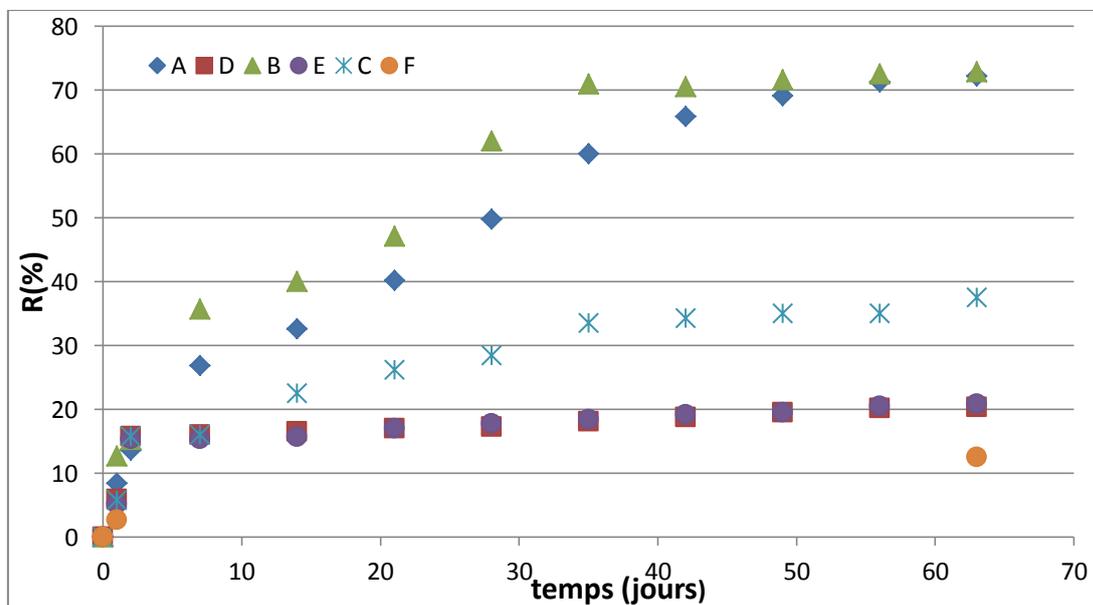


Figure 4.6 : Rendement d'élimination des TPH en fonction du temps pour les différents systèmes biotiques et abiotiques.

Il ressort de la figure 4.6 une même allure d'élimination pour les différents essais :

Le taux de dégradation augmente au cours du temps pour l'ensemble des systèmes pour se stabiliser ensuite à une valeur de 12,5%, 20,7% et 20,31% dans le cas des essais F, E et D respectivement. Pour le système C la stabilisation ne commence qu'à partir du 35^{ème} jour pour atteindre un taux d'élimination de 37,5%.

On note aussi que le taux d'enlèvement des hydrocarbures totaux du sol est significativement plus élevé et tend vers la même valeur 72% pour les réacteurs A et B.

4.2.2.6. Taux de biodégradation

Dans le but d'étudier l'influence des microorganismes dans la dégradation des TPH, nous avons déterminé les taux de biodégradation à la fin du traitement pour les différents essais:

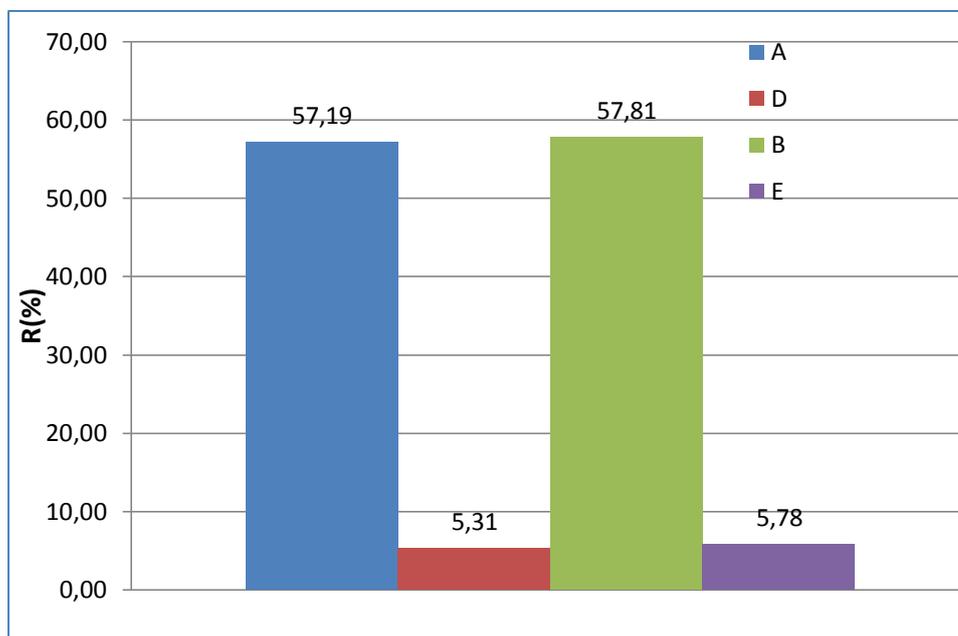


Figure 4.7: Rendement final d'enlèvement des TPH pour les systèmes biotiques et abiotiques.

En effet dans le cas de la bioaugmentation et de la biostimulation on estime une dégradation à un taux de plus de 50%.

D'après les travaux de **Wu et al (2016)** la biostimulation a apporté une dégradation de 34% et la bioaugmentation de 60% en six semaines de traitement.

CONCLUSION GENERALE:

L'objectif principal de ce travail est d'étudier la faisabilité, et l'influence du couplage de l'oxydation avancée et biologique, comparée à l'oxydation biologique sur l'efficacité du traitement d'un sol pollué par des produits pétroliers à (3.2%).

Pour ce faire, nous avons réalisé différents traitements biologiques par : atténuation naturelle, biostimulation et bioaugmentation dans des microcosmes gaz-solide. Le sol pollué est traité au préalable par oxydation chimique avancée avec une teneur en eau de 30%. La biostimulation (A) repose sur l'amendement en azote et en phosphore selon un rapport molaire C/N/P de 100/10/1. La bioaugmentation (B) est réalisée par injection de microorganismes dégradeurs à raison de 10^6 UFC/g sol. Dans le cas du traitement par atténuation naturelle, le sol n'a reçu aucun apport.

Le traitement par oxydation Fenton-like a été utilisé comme prétraitement dans le but de l'élimination de la partie la plus complexe et non assimilable des hydrocarbures par les microorganismes.

L'addition de peroxyde d'hydrogène, de fer zéro-valent 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. L'activité microbienne est beaucoup plus importante dans les essais A et B du fait de l'amendement en nutriments et injection d'un consortium de microorganisme.

Les résultats du traitement par oxydation Fenton-like et d'atténuation naturelle a vu croître une population de microorganismes en comparaison avec le traitement par atténuation naturelle seule ou aucun développement microbien n'est observé. Ceci nous permet de déduire que l'oxydation Fenton-like apporte un plus et aide la microflore bactérienne à dégrader la pollution carbonée.

L'étude de la croissance microbienne des microorganismes totaux et des microorganismes dégradeurs du sol pour les différents systèmes biotiques a permis de montrer que la pollution ne présente pas une grande toxicité pour les non-dégradeurs. En effet la croissance microbienne des microorganismes totaux se poursuit en même temps que celle des microorganismes dégradeurs.

Les nutriments ont un effet limitant sur la dégradation leur fin a annoncé l'arrêt net de l'activité microbienne dans le sol qui a impliqué l'arrêt de la dégradation

A la fin du traitement il ressort que le taux d'enlèvement des TPH le plus faible (13%) est enregistré pour l'essai biotique de controle. En revanche, les meilleurs rendements d'enlèvement de 72,2 et 72,8% sont obtenus pour les essais par biostimulation A et par bioaugmentation B respectivement.

La contribution microbienne dans la dégradation des hydrocarbures pétroliers totaux est estimée à approximativement 52% dans les deux microcosmes : biostimulation et bioaugmentation.

Le rapport C/N/P de 100/10/1 n'est pas à priori le facteur optimal requis au développement bactérien dans le cas de cette étude.

La comparaison des résultats de la dégradation obtenus dans le cas de biostimulation et de bioaugmentation montre une cinétique d'enlèvement des TPH plus accélérée par bioaugmentation. En effet, la dégradation atteint son maximum approximativement dans les 35 jours alors que pour la biostimulation le maximum est atteint après 55ème jours.

Comme perspective il serait intéressant de recourir à la bioremédiation par biostimulation et bioaugmentation pour : réduire le temps de traitement ,dégrader avec des temps relativement court et avec des quantités moindres en nutriments, et pour améliorer davantage les taux de dégradation des TPH qui pourrait dans de bonne condition atteindre la réhabilitation totale du sol .En effet, la bioaugmentation a donné de bon résultats avec les nutriment présent dans le sol sous forme de traces.

BIBLIOGRAPHIE :

Abu-Ashour J., Joy D.M., Lee H., Whiteley H.R., Zelin S.,(1994). Transport of - microorganisms through soils. *Water, Air and Soil Pollution*, 75(1-2), p 141-158

Alcántara M.T., Pazos M., Gouveia S., Cameselle C., Sanroman M.A., (2008), Remediation of phenanthrene from contaminated kaolinite by electromediation-Fenton technology, *J. Environ. Sci. Health Part A* 43 p 901–906.

Allen-King R. M, Gillham R. W , Barker J. F. et Sudicky E. A., (1996), Fate of dissolved toluene during steady infiltration through unsaturated soil :II, Biotransformation under Nutrient-limited conditions, *Journal Environment Quality*, Vol 25 p P287- 295

Antizar-Ladislao, B.,Spanova, K., Beck, A. J. and Russell, N. J., (2008)."Microbial community structure changes during bioremediation of PAHs in an aged coal-tar contaminated soil by in-vessel composting." *International Biodeterioration and Biodegradation* 61(4): p 357-364.

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

Arrar. J, Chekira .N et Bentahar .F,(2007).Treatment of diesel fuel contaminated soil in jet–fluidized bed, *Biochemical Engineering Journal*, 37 N°.2 ,p 131-138.

Atlas R. M. et Bartha R., (1992).Microbial ecology.Fundamentals and applications.3rd edition.The Benjamin/Cummings Publishing Company. San Francisco, California (USA), 563.

Baldrian.P, (2005).Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by hydrogen peroxide catalyzed by heterogeneous polymeric metal chelates.*Applied Catalysis B: Environmental* **59**, 267.

Baker, K. H. and D. S. Herson, Bioremediation, McGraw Hill, New York, U.S.A. (1994).

Barooah M. et Borthakur H. P., (1999). Biodegradation of hydrocarbon in soil of upper Assam. *Journal of the Indian Society of Soil Science*, Vol.47, N°1, pp 62-67.

Bautista P.,Mohedano A.F., Gilarranz M.A., Casas J.A., Rodriguez J.J.,(2007).Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 143, p.128-134.

Berry. K. A. T et Burton. D. L,(1997).Natural attenuation of diesel fuel in heavy claysoil, *Canadian Journal of Soil Science*, Vol.77, P469-477.

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.

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

Bouafia-Chergui, S., Oturan, N., Khalaf, H., Oturan, M. A., (2010). Parametric study on the effect of the ratios $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ and $[H_2O_2]/[substrate]$ on the photo-Fenton degradation of cationic azo dye Basic Blue 41. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 45, 622-629.

Boudouch Otmane, (2009). Etude de la dépollution des sols par extraction sous pression réduite. Application au traitement des COV .

Bossmann S.H., Oliveros E., Göb S., Siegwart S., Dahlen E.P., Payawan L., Straub J.M., Bielski B.H.J., Cabelli D.E., Arudi R.L., Ross A.B. (1985). Reactivity of HO_2/O_2 -radicals in aqueous solution. *Radiation Chemistry Data Center*.

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.

Cao B, Nagarajan K, Loh K.C., (2009). Biodegradation of aromatic compounds: current status and opportunities for biomolecular approaches. *Appl Microbiol Biotechnol*. 85:207–2282.

Chang MC., Kang. H.Y, (2009). Remediation of pyrene-contaminated soil by synthesized nanoscale zero-valent iron particles, *J. Environ. Sci. Health. Part A Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.* 44 , 576–582.

CGDD-SOeS, (2013). « Basol : un panorama des sites et sols pollués, ou potentiellement pollués, nécessitant une action des pouvoirs publics ». Études et documents n°97. Novembre 2013. 40 p. Portail Sites et sols pollués du ministère de l'Écologie, du Développement durable et de l'Énergie : www.developpement-durable.gouv.fr/-Sites-et-sols-pollues-.html

Carmichael .L.M, Christman .R.F, Pfaender . F.K, (1997). Desorption and mineralisation kinetics of phenanthrene and chrysene in contaminated soil, *Environ. Sci. Technol.* 31 pp 126–132.

Chakraborty R, Coates J. D., (2004). Anaerobic degradation of monoaromatic hydrocarbons. *Appl Microbiol Biotechnol*. 64: 437–446.

Chaplin .B. P, Delin G. N., Baker R. J. et Lahvis M. A., (2002) Long-term evolution of biodegradation and volatilization Rates in crude oil contaminated aquifer. *Bioremediation Journal*, Vol. 6 N°.3 pp P237- 255.

Che, M.-D, (2002). Conservative Cost Estimate Including Investigation and Monitoring Expenses, In: *Soil and Groundwater Remediation Conference Proceeding*, Taipei, Taiwan, p. 73.

Choi K., Ghosh S., Lim J., Lee C. M., (2003).Removal efficiency of organic contaminants on Si wafer by dry cleaning using UV/O₃ and ECR plasma, *Appl. Surf. Sci.* 206 ,355-364.

Chaîneau H., Morel J. L. et Oudot.J. (2000) Biodegradation of fuel oil hydrocarbons in the rhizosphere of Maize ; *Journal Environ. Qual* 29 N°2 pp 259-278.

Daneshvar .N, Behnajady . M. A, ZorriyehAsghar .Y, (2007).Photooxidative degradation of 4-nitrophenol (4-NP) in UV/H₂O₂ process: influence of operational parameters and reaction mechanism, *Journal of Hazardous Materials B*139 , 275-279.

De Laat .J, Truong Le .G, Legube .B, (2004).A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂. *Chemosphere* **55**, 715 .

Duchaufour Ph, (1998) Réflexions sur les classifications des sols . *Etude et Gestion des Sols* 5,3. Pp. 201-205

Engels Patrick., (2002).PEDOLOGIE.

Eriksson .M, Soderstern .E, Yu .Z, Dalhammar .G, Mohn .W.W, (2003) Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons at low temperature under aerobic and nitrate-reducing conditions in enrichment cultures from northern soils, *Appl. Environ. Microbiol.* 69 pp 275–284.

Faust. B.C, Zepp. R.G, (1993). Photochemistry of aqueous iron(III)-polycarboxylate complexes: roles in the chemistry of atmospheric and surface waters; *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2517-2522.

Ferrarese.E, Andreottola.G, I.A.,(2008).Oprea, Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation, *J. Hazard.Mater.* 52 ,128–139.

Flotron V. (2004). La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduelles. *Thèse de l'Institut National Agronomique Paris-Grignon.*

- Gabet.S,(2004).** Remobilisation d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) présents dans les sols contaminés à l'aide d'un tensioactif d'origine biologique, Thèse de doctorat, université de Limoges .
- Gallard H., DeLaat J., Legube B. (1998).** Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de composés organiques par FeII/H₂O₂. Mécanismes réactionnels et modélisation. *New J. Chem.* **22**: 263-268.
- Gallard H., DeLaat J., Legube B. (1999).** Spectrophotometric study of the formation of iron(III)-hydroperoxy complexes in homogeneous aqueous solutions. *Water Res.* **33**: 2929-2936.
- Gan .S, Lau.E, (2009)** Ng, Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Journal of Hazardous Materials* **172**, 532 .
- Ganz.T, Hecpidin.,2003.**A key regulator of iron metabolism and mediator of anemia of inflammation, *Blood*, 102, 783-788.
- Girard .M.-C, Walter .C, Rémy . J.-C, Berthelin .J, Morel. J.-L, (2011).***Sols et environnement.* (Dunod).
- Glaze W. H., Kang J. W., Chapin D. H.,(1987).** "The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, *Ozone Sci. Eng.* 9 ,335-352.
- Glazer A.N., Nikaido H. (1995).**Microbial Biotechnology.In *Fundamentals of Applied Microbiology.*Berkeley: Freeman W.H and Company, 608p.
- Golich R. and 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.
- Gulkaya, I., Surucu, G. A., Dilek, F. B.,(2006).**Importance of H₂O₂/Fe²⁺ ratio in Fenton treatment of a carpet dyeing wastewater. *Journal of Hazardous Materials B*, 136, 763-769.
- Gray M. R., D. K. Banerjee, M. J. Dudas et M. A. Pickard, (2000)** Protocols to enhance biodegradation of hydrocarbon contaminants in soil, *Bioremediation Journal*, Vol.4 N° 4 P249-257.
- 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 l'Université Toulouse III - Paul Sabatier*
- Henze M., Harremoës P., la Cour Jansen J., Arvin E.,(2002).**Wastewater Treatment: Biological and Chemical Processes, 3rd ed., Springer- Verlag: Berlin, Germany.

- Hoyle . B. L, Scow. K. M, Fogg G. E et Darby. J. L,(1995).**Effect of carbon: nitrogen ratio on kinetics of phenol biodegradation by *Acinetobacterjohnsonii* in saturated sand, *Biodegradation*, Vol.6 N°.4 , P283-293.
- Imamura A., Hirao K.,(1979).** A molecular orbital approach to the eletrophilicity of H and ·OH radical, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 52 ,287-292.
- Iqbal, J., Metosh-Dickey, C. and Portier, R. J., (2007).**"Temperature effects on bioremediation of PAH and PCB contaminated south louisiana soils: a laboratory mesocosm study." *Journal of Soils and Sediments* 7(3): 153-158.
- Janzen E. G., Kotake Y., Hinton R.D.,(1992).** Stabilities of hydroxyl radical spin adducts of PBNtype spin traps, *Free Radic. Biol. Med.* 12,P169-173.
- Jeannot R., Lemièrè B., Chiron S. Augustin F. et Darmendrail D.,(2000).** Guide méthodologique pour l'analyse des sols pollués. Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement. France.
- Kanel .S.R, Neppolian .B, Choi .H, Yang .J.W, (2003)** Heterogeneous catalytic oxidation of phenanthrene by hydrogen peroxide in soil slurry: kinetics, mechanism and implication, *Soil Sediment Contam.* 12 pp 101–117.
- Kang.N, Hua.I,(2005).**Enhanced chemical oxidation of aromatic hydrocarbons in soil systems, *Chemosphere* 61, 909–922.
- Kesraoui Abdessalem A., Bellakhal N., Oturan N., Dachraoui M., Oturan M.A.,(2010).** Treatment of a mixture of three pesticides by photo- and electro-Fenton processes, *Desalination*. 250, 450-455.
- Khalil hanna.,(2004).** étude de faisabilité de l'utilisation de molécules "cage" dans la dépollution des sols : solubilisation et extraction de polluants organiques par les cyclodextrines. pp73, 91-93.
- Khamaruddin P.F., Bustam M.A., Omar A.A., (2011).** Using Fenton's Reagents for the Degradation of Diisopropanolamine: Effect of Temperature and pH. *International Conference on Environment and Industrial Innovation IPCBEE 12*: 12-17.
- Kolthoff I.M., Medalia A.I. (1949).** The reaction between ferrous iron and peroxides. I. Reaction with hydrogen peroxide in the absence of oxygen. *J. Am. Chem. Soc.* **71** (11): 3777-3783.
- Kong S-H, Watts RJ, Choi J-H.,(1998).**Treatment of petroleum-contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide. *Chemosphere*;37:1473–82.
- Kulik .N, Goi .A, Trapido .M, Tuhnaken .T, (2006)** Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by combined chemical pre-oxidation and bioremediation in creosote contaminated soil, *J. Environ. Manage.* 78 pp 382–391.

- Kwock C.-K. et Loh K.-C.;**(2002). Effects of Singapore soil type on bioavailability of nutrients in soil bioremediation ; *Advances Environmental Research*, Vol. 7 pp 889-900.
- Land E.J., Ebert M.,**(1967). Pulse radiolysis of aqueous phenol, *Trans. Faraday Soc.* 63, 1181-1190.
- Landstedt, .S. Y. Persson, L. Oberg, (2006),** Transformation of PAH's during ethanol Fenton treatment of an aged gasworks' soil, *Chemosphere* 65 pp 1288-1294.
- Legrini O., Oliveros E., Braun A.M. (1993).** Photochemical Processes for Water Treatment. *Chem. Rev.* **93**: 671-698.
- Lu M, Zhang Z, Qiao W, Guan Y, Xiao M, Peng C.,**(2010).Removal of residual contaminants in petroleum-contaminated soil by Fenton-like oxidation. *J Hazard Mater* ;179:604–11.
- Manli Wu, Warren A. Dick, Wei Li, Xiaochang Wang, Qian Yang, Tingting Wang, Limei Xu, Minghui Zhang, Liming Chen, (2016) ,** Bioaugmentation and biostimulation of hydrocarbon degradation and the microbial community in a petroleum-contaminated soil , *international biodeterioration & biodegradation* 107 p 158-164
- 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 Pollut.* 154 p 57–69.
- Marchal .R, Penet .S, Solano-Serena .F, Vandecasteele .J, (2003).**Gasoline and diesel oil biodegradation. *Oil & gas science and technology* **58**, 441.
- Møller .J, Gaarn .H, Steckel .T, Wedebye .E. B et Westermann .P,**(1995).Inhibitory effects on degradation of diesel oil in soil-microcosms by a commercial bioaugmentation product, *Bulletin Environmental Contaminant Toxicology*, 54, P913-918.
- Musy A., Soutter M.,**(1991). *Physique du sol.* Presses polytechniques et universitaires romandes, 335 p.
- Nam .K, Chung .N, Alexander .M, (1998)** Relationship between organic matter content of soil and the sequestration of phenanthrene, *Environ. Sci. Technol.* 32 pp 3785–3788.
- Nam .K, W. Rodriguez, J. J. Kukor, (2001)** Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by biodegradation combined with a modified Fenton reaction, *Chemosphere* 45 pp 11-20.
- Neyens E and Baeyens J.,**(2003).*A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique.* *J Hazard Mater*, 98, 33-50.
- Northup .A, Cassidy .D,**(2008). Calcium peroxide (CaO₂) for use in modified Fenton chemistry, *J. Hazard. Mater.*152 , 1164–1170.

O'Carroll, D., Sleep, B., Krol, M., Boparai, H., Kocur, C., (2012). Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation, *Adv. Water Resour.* <<http://dx.doi.org/10.1016/j.advwatres.2012.02.005>>.

Oturan N., Trajkovska S., Oturan M.A., Couderchet M., Aaron J.J.,(2008). Study of the toxicity of diuron and its metabolites formed in aqueous medium during application of the electrochemical advanced oxidation process "electro-Fenton", *Chemosphere.* 73 , 1550-1556.

Oturan M.A., Edelahi M.C., Oturan N., El Kacemi K., Aaron J.J.,(2010). Kinetics of oxidative degradation/mineralization pathways of the phenylurea herbicides diuron, monuron and fenuron in water during application of the electro-Fenton process. *Applied Catalysis B: Environmental*, 97, p.82-89.

Palmroth . M.R.T, Langwaldt . J.H, Aunola . T.A, Goi . A, Munster .U, Puhakka, Tuhkanen .T.A, (2006). Effect of modified Fenton's reaction on microbial activity and removal of PAHs in creosote oil contaminated soil, *Biodegradation* 17, 131–141.

Pao-Wen Grace Liu , Liang-Ming Whang , Ming-Chieh Yang , Sheng-Shung Cheng.(2008). Biodegradation of diesel-contaminated soil: A soil column study, *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers* 39 ,419–428.

Pascal .R, (2005) Techniques de réhabilitation des sites et sols pollués, *Techniques de l'ingénieur*, c5582

Paul E. A. & Clark F. E., (1996). Soil microbiology and biochemistry. 2nd edition. Academic Press. San Diego, California (USA), 340.

Pignatello J.J., Liu D., Huston P. (1999). Evidence for an additional oxidant in the photoassisted fenton reaction. *Environ.Sci.Technol.* **33**: 1832 - 1839.

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).

Robert D., Malato S.,(2002). Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification, *Sci. Total. Environ.* 291, 85-97.

Rivas .F.J, (2006) Polycyclic aromatic hydrocarbons sorbed on soils: a short review of chemical oxidation based treatments, *J. Hazard. Mater.* 138, 234-251.

Rodriguez M., Timokhin V., Florian M., Contreras S., Gimenez J., Esplugas S.,(2002). The influence of different irradiation sources on the treatment of nitrobenzene. *Catalysis*, 76, 291–300.

Roger P. et Jacq V.,(2000). Introduction à la bioremédiation des sols, des eaux et de l'air. Université de Provence Aix-Marseille 1. 99p.

- Rong X., Huang Q., He X., Chen H., Cai P., Liang W.,(2008).** Interaction of *Pseudomonas putida* with kaolinite and montmorillonite : A combination study by equilibrium adsorption, ITC, SEM and FTIR. *Colloids and Surfaces B :Biointerfaces*, 64(1), 49-55
- Rupert, G., Bauer, R., Heisler, G.,(1993).**The photo-Fenton reaction: an effective photochemical wastewater treatment process. *Journal of PhotochemistryPhotobiology A*, 73 , 75-78.
- Saada.A, Nowak.C et Coquereau.N,(2005).** Etat des connaissances sur l'atténuation naturelle des hydrocarbures.
- Sabate .J, Vinas .M et Solanas. A. M,(2004).**Laboratory-scale bioremediation experiments on hydrocarbon-contaminated soils, *International Biodeterioration& Biodegradation*, 54 , P19-25.
- Santos, A., Yustos, P., Rodriguez, S., Simon, E., Garcia-Ochoa, F.,(2007).**Abatement of phenolic mixtures by catalytic wet oxidation enhanced by Fenton's pre-treatment: Effect of H₂O₂ dosage and temperature. *Journal of Hazardous Materials*, 146, 595-601.
- Ferguson S.H., Susan H., Peter D. Franzmann, Andrew T. Revilld, Ian Snapeb, John L. Rayner,(2003).** The effects of nitrogen and water on mineralisation of hydrocarbons in diesel-contaminated terrestrial Antarctic soils, *Cold Regions Science and Technology* 37 , 197– 212.
- Sanz J, Lombrana J.I, De Louis A.M, Ortueta M and Varona F.(2003)** *Microwave and fenton's reagent oxidation of wastewater. Environ Chem lett*, 1, 45-50.
- Schaetzel R.J., Anderson S., (2005).** *Soils Genesis and Geomorphology*.Cambridge University Press, 817 p.
- Schrank S.G.,Ribeiro dos Santos J.N., Santos Souza D., Santos Souza E.E.,(2007).**Decolourisation effects of Vat Green 01 textile dye and textile wastewater using H₂O₂/UV process, *J. Photochem. Photobio A: Chem.* 186, 125-129.
- Simon .P, (2004)** *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, Edited by IWA Publishing, ISBN 1843390175.
- Sirguy C, Tereza de Souza e Silva P, Schwartz C, Simonnot M-O.,(2008).**Impact of chemical oxidation on soil quality.*Chemosphere*;72:282–9.
- Soulas G., Codaccioni P., Fournier J. C., (1983).** Effect of cross treatment on the subsequent breakdown of 2,4-D, MCPA and 2,4,5-T in the soil. Behaviour of the degrading microbial populations.*Chemosphere*, 12 (7/8)pp 1101-1106.

- Sychev A.Y., Isaak V.G. (1995).** Iron compounds and the mechanisms of the homogenous catalysis of the activation of O₂ and H₂O₂ and of oxidation of organic substrates. *Russ. Chem. Rev.* 64: 1105.
- Tarayre. C.,(2012).** Bioremédiation de sols pollués aux hydrocarbures. Editions Universitaires Européennes. 116p
- Vladerrama C.,Alessandri R.,Aunola T.,Cortina J.L. Gamisans X., Tuhkanen T., 2009,** Oxidation by Fenton's reagent combined with biological treatment applied to a creosote-contaminated soil, *Journal of Hazardous Materials* 166 p 594–602.
- Venny, S. Gan, H.K. Ng.,(2012).** Inorganic chelated modified-Fenton treatment of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-contaminated soils, *Chem. Eng. J.* 180, 1–8.
- Venny et al, (2012) .** Current status and prospects of Fenton oxidation for the decontamination of persistent organic pollutants (POPs) in soils, *Chemical Engineering Journal* 213 pp 295–317
- Viñas, M., Sabaté, J.,Espuny, M. J. and Solanas, A. M., (2005).** "Bacterial community dynamics and polycyclic aromatic hydrocarbons degradation during bioremediation of heavily creosote-contaminated soil." *Applied and Environmental Microbiology* 71(11): 7008-7018.
- Walter Hecq.,(2007).** La pollution ponctuelle des sols: Le cas des stations-service dans la Région de Bruxelles-Capitale.
- Walling C. (1975).** Fenton's reagent revisited. *Chem. Res.* 8: p125-131.
- Ward. O.P, Singh .A, Hamme .J.V, (2003)** Accelerated biodegradation of petroleum hydrocarbon waste, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 30 pp 260–270.
- Watts RJ, Dilly SE.,(1996).** Evaluation of iron catalysts for the Fenton-like remediation of diesel-contaminated soils. *J Hazard Mater* ;51:209–24.
- Wauquier.J.-P,(1994).** Le raffinage du pétrole: Pétrole brut, produits pétroliers, schémas de fabrication. (Editions OPHRYS), vol. 1.
- Wörner M., Braun A.M. (1998).** New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced fenton reactions. *J.Phys.Chem.* 102: 5542-5550.
- Xie .S.G, Sun W. M, Luo C. L, et Cupples A. M, (2010).** Stable isotope probing identifies novel m-xylene degraders in soil microcosms from contaminated and uncontaminated sites. *Water Air Soil Pollut.*)
- Yap.C.L,Gan.S, Ng.H.K,(2011) .**Fenton based remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soils, *Chemosphere* 83,1414-1430.

Yaron B., Calvet R., Prost R., (1996). Soil pollution : Processes and Dynamics. Springer, 313 p.

Yen C-H, Chen K-F, Kao C-M, Liang S-H, Chen T-Y.,(2011). Application of persulfate to remediate petroleum hydrocarbon-contaminated soil: feasibility and comparison with common oxidants. J Hazard Mater ;186:2097-102.

Ying.w, Namkoong Wan, *, Eui-Young Hwangb., W. Fang, W. Tao, Y. Xing-Lun, B. Yong-Rong, F.O. Kengara, L. Zeng-Bo et J. Xin (2011), Effects of autoclaving and mercuric chloride sterilization on pahs dissipation in a two-liquid-phase soil slurry, Pedosphere, Vol.21 N°.1 P56–64.

(I) :] <http://basol.environnement.gouv.fr/>. Consulté le 18/03/2016.

Annexe 1 : Caractéristiques du sol

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 cumulatif*. 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

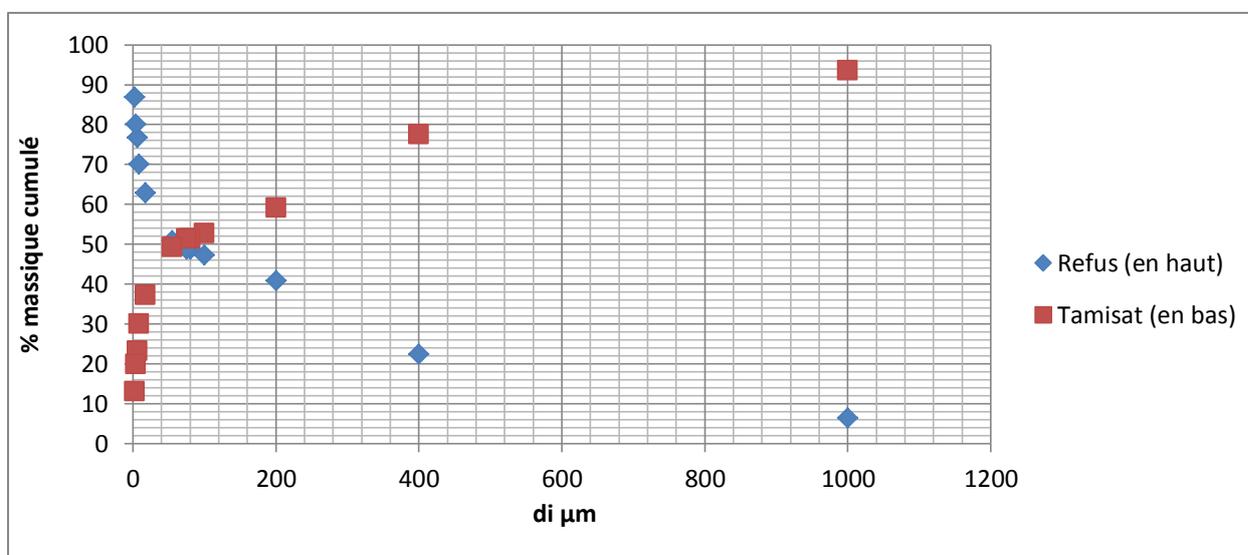


Figure 1.1 : Distribution granulométrique cumulée des particules du sol

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 :

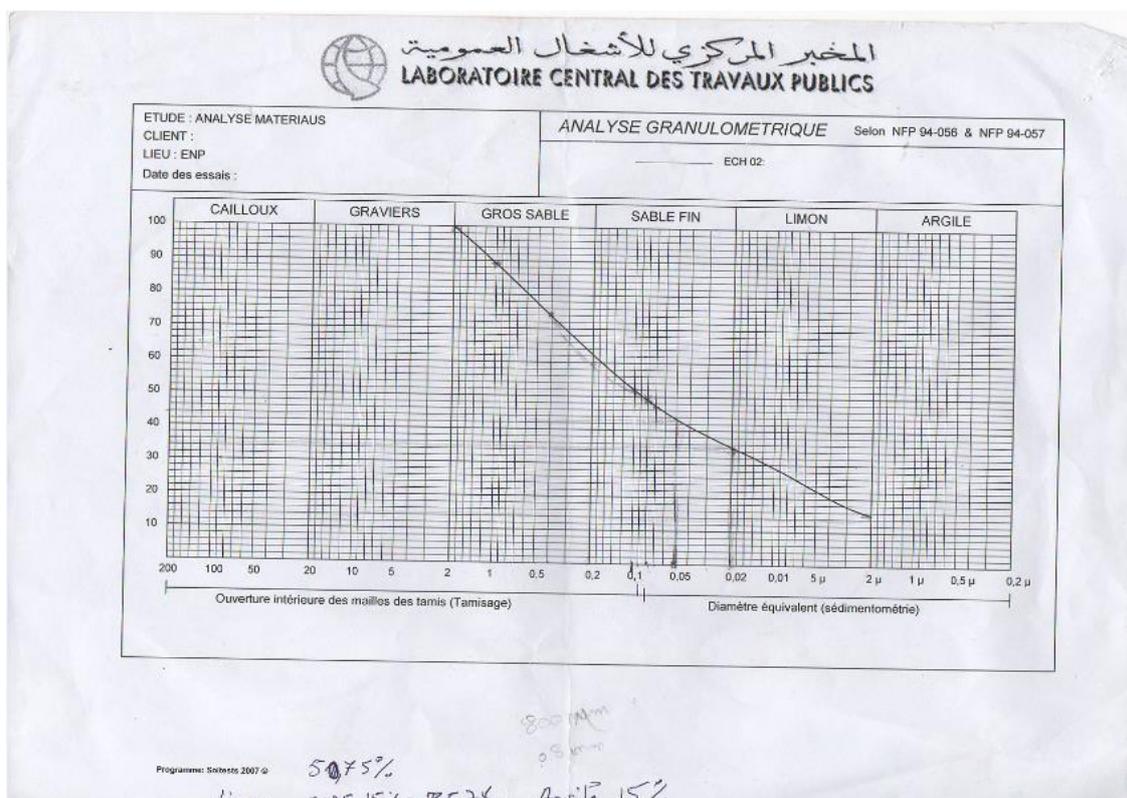


Figure1. 2 : Distribution granulométrique des particules du sol

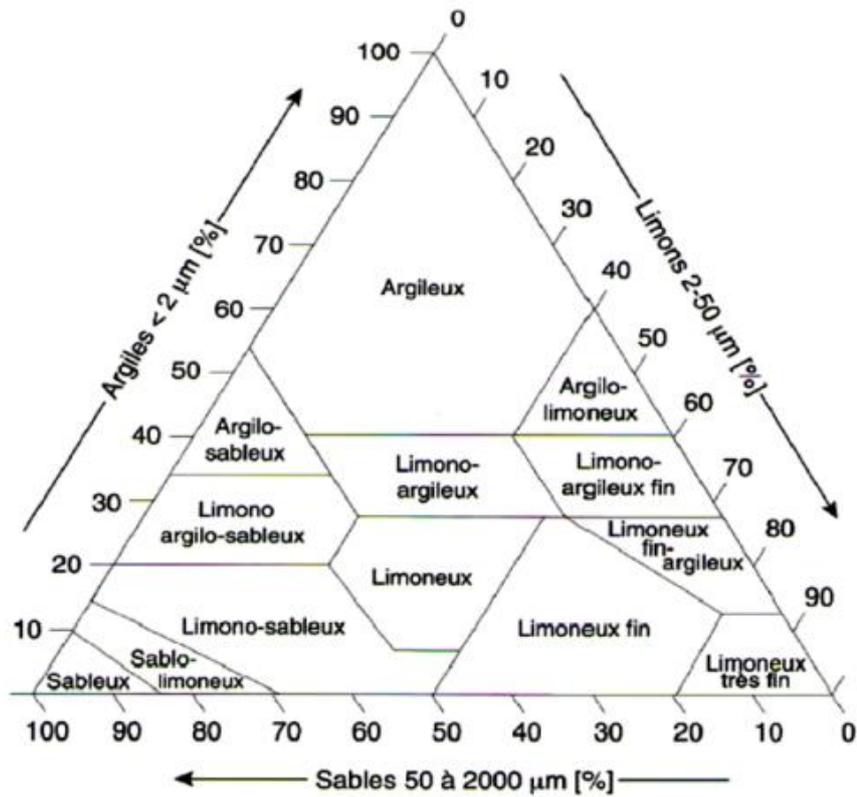
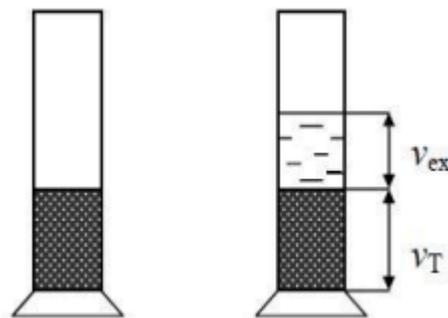


Figure 1.3 : Triangle textural

2.Masse Volumique :



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

$$m_{ex} = V_{ex} * \rho_{eau}$$

$$m_{ex} = 1 * 1 = 1 \text{ g}$$

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

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

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

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

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V_T} = 0.41$$

3.Le PH :

Le PH déterminé du sol est de **8.11**

4.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 m_0 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 (m_f) rapportée à la masse initiale (m_0)

$$H(\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i} * 100$$

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.

$$H(\%) = \frac{5.0032 - 4.8803}{5.0032}$$

$$H(\%) = 2.46\%$$

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 :

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

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 100µg 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
NO ₂ (mg/L)	0	0.010	0.030	0.050	0.070	0.090	0.100

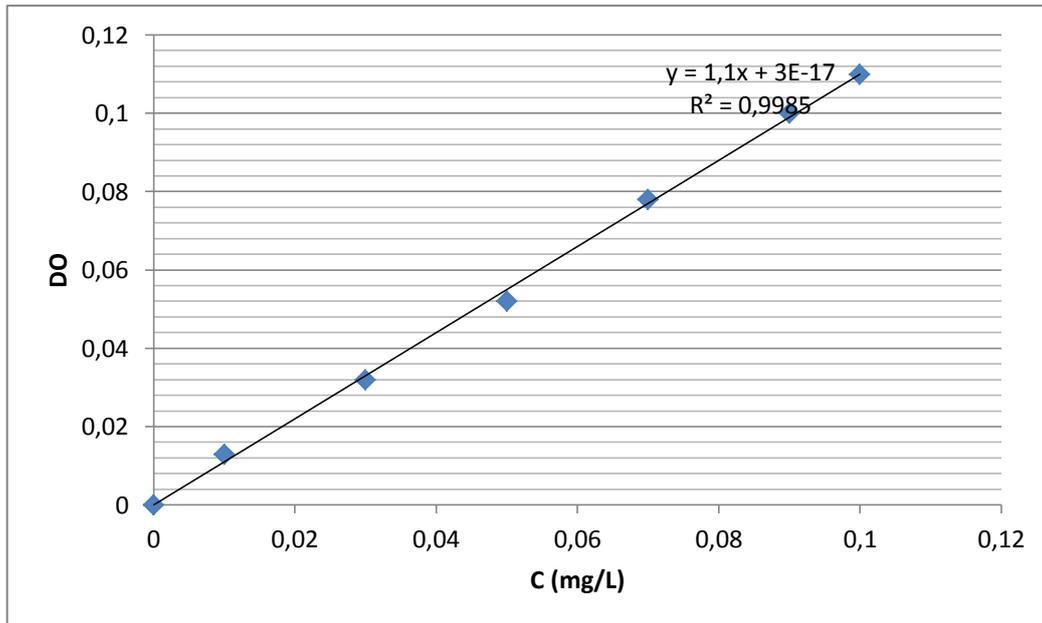


Figure2.1 : Courbe d'étalonnage des Nitrites

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

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

Dosage des nitrates :

➤ Réactifs utilisés :

- Acide sulfurique H_2SO_4 (d=1.84) ;
- Phénol $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$;
- Ammoniaque NH_3 ;
- Nitrate de potassium KNO_3 ;

➤ Préparation du réactif sulfophénique :

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

➤ **Courbe d'étalonnage :**

- Préparer une solution étalon de 1g/L de NO_3^- ;
- Réaliser des dilutions de manière à obtenir des solutions de concentrations 10, 30, 50, 70, 90 et 100 mg/L ;
- Prélever à l'aide d'une pipette 5ml d'échantillon et l'introduire dans un bécher ;
- Evaporer à sec ;
- Laisser refroidir et ajouter 2ml du réactif sulfophénique ;
- Attendre 10min et ajouter ensuite 10ml d'eau distillée et un volume d'ammoniaque de 10 à 15 ml qui dévoile une coloration jaune, compléter à 50ml avec de l'eau distillée ;
- Réaliser la lecture sur le spectromètre à la longueur d'onde $\lambda=440$ nm ;
- Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous :

DO	0	0,050	0,196	0,306	0,392	0,524	0,598
NO_3^- (mg/L)	0	10.000	30.000	50.000	70.000	90.000	100.000

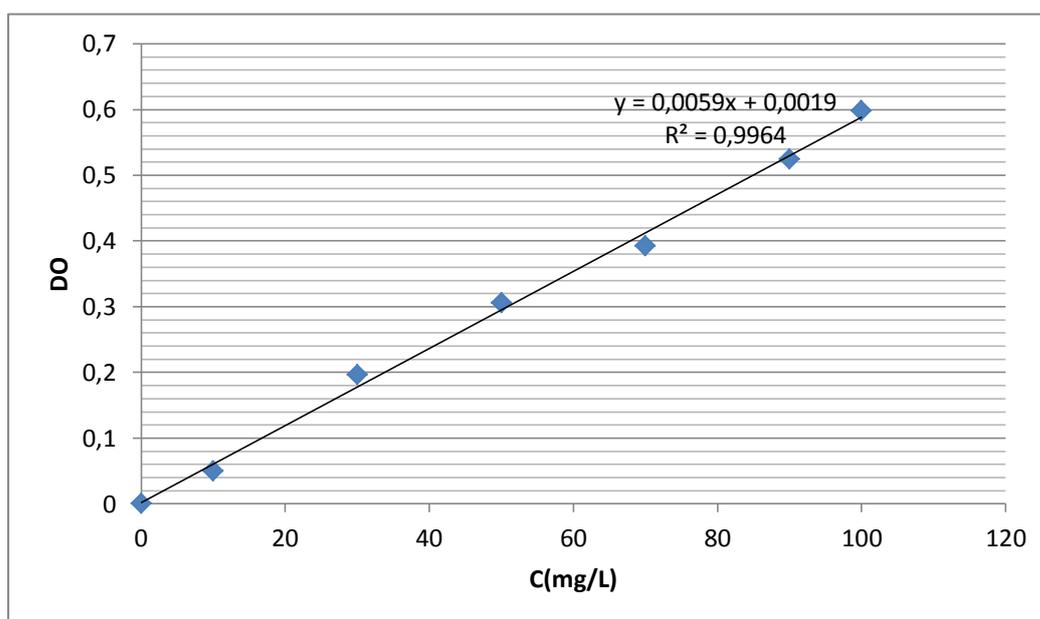


Figure2.2 : Courbe d'étalonnage des Nitrates

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

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

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 NH_4^+) :**

- 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
NH ⁺ 4 (mg/L)	0	0.200	0.400	1.000	2.000	3.000	4.000	5.000

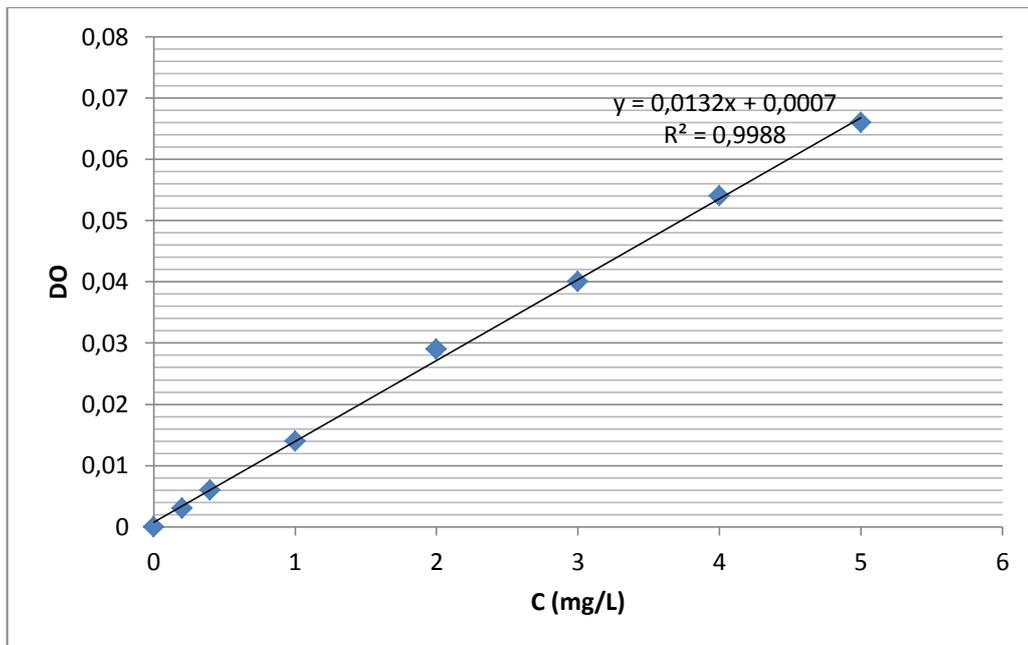


Figure2.3 : courbe d'étalonnage de l'Azote Ammoniacal

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 H₂SO₄ (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 KH₂PO₄ 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 apparaitra, attendre 30 min, la lecture des densités optiques peut s'effectuer à l'aide d'un spectromètre à une longueur d'onde égale à 880nm ;
- les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous :

DO	0	0.025	0.082	0.153	0.237	0.347	0.428
C(p) (mg/L)	0	0.2	0.4	1.0	2.0	4.0	5.0

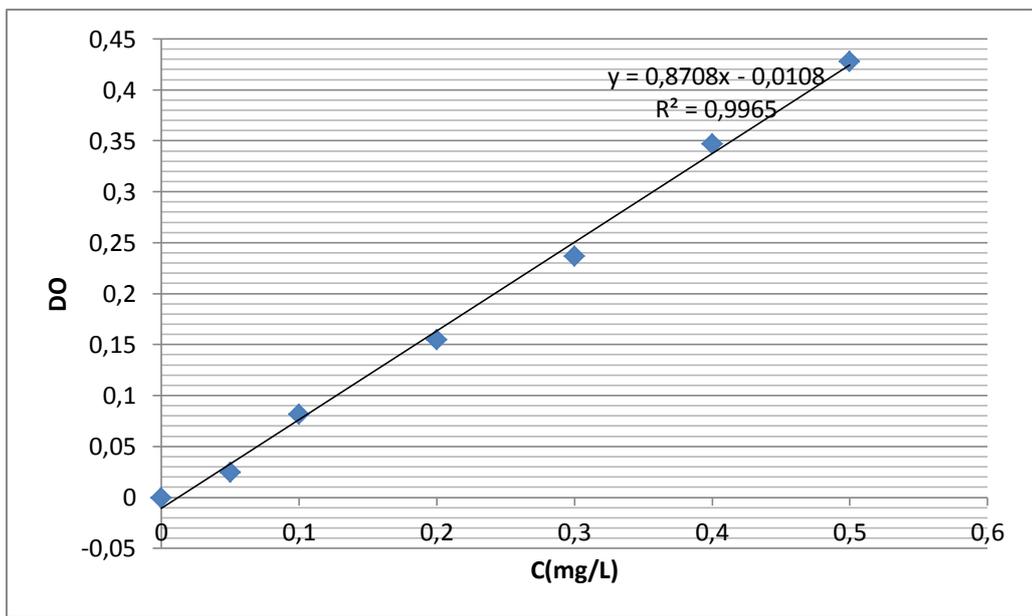


Figure 2.3 : Courbe d'étalonnage du Phosphore

Annexes 3 : les hydrocarbures du sol

3.1.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_2SO_4 ;
- 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 de gasoil extraite est déterminée par différence avec la masse du ballon pesée initialement (à vide).

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

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

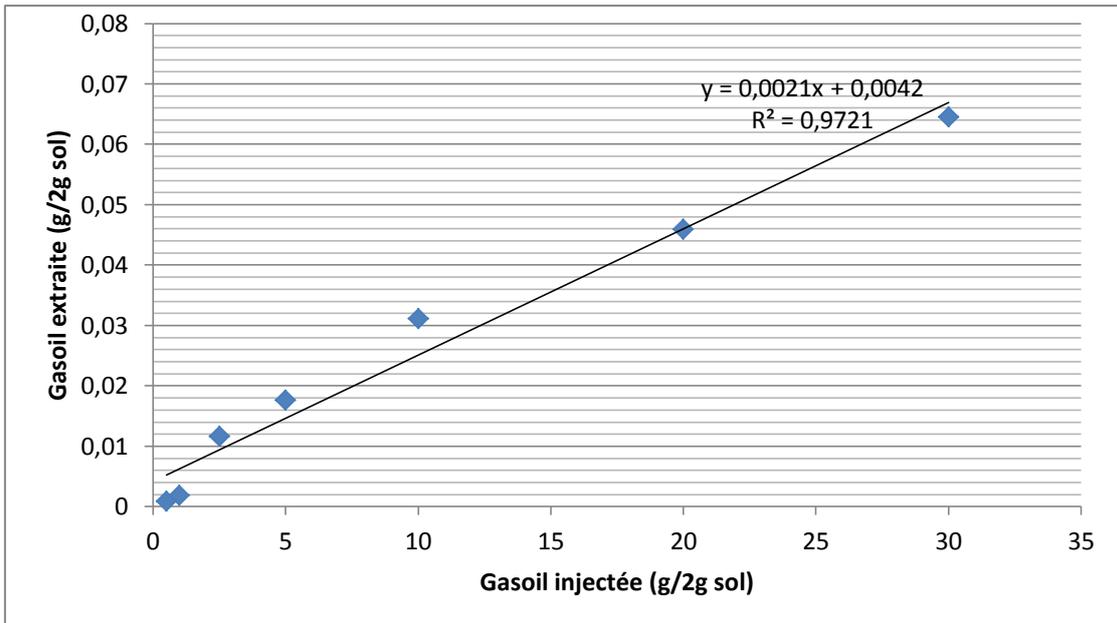


Figure3.1 : Courbe d'étalonnage du gasoil