

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**



ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département de Génie de l'Environnement

**LABORATOIRE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE
L'ENVIRONNEMENT**

Mémoire du Projet de Fin d'Etudes

En vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie de l'Environnement

Thème

**Remédiation par oxydation avancée d'un sol pollué par
des hydrocarbures pétroliers**

BELOUETTAR Ahlam-Hana

ZERROUGUI Meriem

Sous la direction de : M^{lle} J. ARRAR Maître de conférences A.

Présenté et soutenu publiquement le 18/06/2017 :

Composition du Jury :

Président de jury : Mr R. KERBACHI

Examineur : Mr A. CHERGUI

Promotrice : M^{lle} J. ARRAR

Co-promotrice : M^{lle} H. OURIACHE

Professeur, ENP

Professeur, ENP

Maitre de conférences A, ENP

Doctorante, ENP

ENP 2017

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**



ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département de Génie de l'Environnement

**LABORATOIRE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE
L'ENVIRONNEMENT**

Mémoire du Projet de Fin d'Etudes

En vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie de l'Environnement

Thème

**Remédiation par oxydation avancée d'un sol pollué par
des hydrocarbures pétroliers**

BELOUETTAR Ahlam-Hana

ZERROUGUI Meriem

Sous la direction de : M^{lle} J. ARRAR Maître de conférences A.

Présenté et soutenu publiquement le 18/06/2017 :

Composition du Jury :

Président de jury : Mr R. KERBACHI

Examineur : Mr A. CHERGUI

Promotrice : M^{lle} J. ARRAR

Co-promotrice : M^{lle} H. OURIACHE

Professeur, ENP

Professeur, ENP

Maitre de conférences A, ENP

Doctorante, ENP

ENP 2017

ملخص:

في هذا العمل، ندرس جدوى معالجة التربة الملوثة بالنفط (31 غ/كغ تربة) بالأكسدة الكيميائية (طريقة فنتون) في درجة حموضة معتدلة. تمت دراسة تأثير كمية الماء الأكسجيني كمؤكسد محفز بالحديد الذاتي على سرعة إزالة الهيدروكربونات من التربة. تحديد الظروف المثلى يسمح باختيار كمية بيروكسيد الهيدروجين في مرحلة أكسدة فنتون لايك المحفزة بجرعات مختلفة من مسحوق الحديد والإيثيلين ثنائي الأمين رباعي استات. نتائج التجارب أثبتت جدوى العلاج، مردود العلاج يصل إلى 42 % في حالة أكسدة فنتون و محصور بين 58 و 78 % بالنسبة لأكسدة فنتون لايك بعد 72 ساعة من التفاعل.

الكلمات المفتاحية: البترول، التلوث، التربة، المعالجة، أكسدة فنتون / فنتون لايك.

Abstract:

In this work, we study the feasibility of a Fenton oxidation treatment at neutral pH of an old diesel contaminated soil (31g / Kg of soil). The influence of hydrogen peroxide quantity catalysed by endogenous iron on the removal efficiency of Total Petroleum Hydrocarbons TPH was studied. The determination of the optimum conditions made it possible to fix the quantity of hydrogen peroxide in the case of a Fenton-like treatment catalyzed by iron powder and Ethylene Diamine Tetra Acetate EDTA at different ratios. The results show that the yield of Fenton oxidation is about 42% and between 58 and 78% for Fenton-like after 72 hours of treatment.

Key words: Hydrocarbons, Pollution, Soil, Remediation, Oxidations Fenton/Fenton-like.

Résumé :

Dans ce travail, nous nous intéressons à l'étude de la faisabilité d'un traitement par oxydation Fenton à pH neutre d'un sol sujet à une ancienne pollution par du gasoil (31g/Kg du sol). L'influence de la dose de peroxyde d'hydrogène catalysé par le fer endogène, sur le rendement d'élimination des hydrocarbures pétroliers totaux TPH du sol a été étudiée. La détermination des conditions optimales ont permis de fixer la dose de peroxyde d'hydrogène dans le cas d'un traitement Fenton-like catalysé par le fer en poudre et l'Éthylène Diamine Tétra Acétate EDTA selon différents rapports. Les résultats de mesure des TPH du sol mettent en évidence des efficacités d'oxydation de 42% et entre 58 et 78% pour les traitements Fenton modifié et Fenton-like respectivement après 72 heures de traitement.

Mots clés : Hydrocarbures, Pollution, Sol, Remédiation, Oxydations Fenton/Fenton-like.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

*À ma très chère mère Benyamina Nadjjet, affable, honorable, aimable :
Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de
tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager.*

*Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu
mérites pour tous les sacrifices que tu n'as cessé de me donner depuis ma
naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte.*

*Tu fais plus qu'une mère puisse faire pour que ses enfants suivent le bon
chemin dans leurs études.*

*Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu,
le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.*

*À ma très chère sœur Zerrougui Soumia, ma cousine Djaafar Farah,
mon cousin Zitouni Maatez ainsi qu'à toute ma famille, du petit jusqu'au
grand.*

*Enfin je dédie ce modeste travail également à mes chers amis
spécialement, Othmani Bochra, Laidi Sabrina, Boucherif Sarah, Fellahi
Imane, Louaoui Malika, Chabni Dihia, Djamila Belaiche, Raouf
Oudina, Ykhlef Oussama et Lenanda Wahid.*

Meriem

Dédicace

Je dédie ce mémoire À :

*À ma très chère mère Rehaklia Zinouba
Affable, honorable, aimable : Tu représentes pour moi le
Symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et
L'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et
De prier pour moi.
Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours
Pour mener à bien mes études.*

*À mes frère : Bahà et Ayoub
À ma chère sœur : Houda
À ma tante : Samia
À ma meilleure amie : Miral Naifi
À toute ma famille,
À toutes mes amies,
À toutes les personnes qui m'ont soutenue de près ou de loin*

À tous ceux que j'aime

Ahlan-Hana

Remerciements

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

En second lieu, nous tenons à saisir cette occasion et adresser nos profonds remerciements et notre profonde reconnaissance à:

*Notre promotrice **Dr. J. Arrar**, maître de conférences au département de Génie de l'environnement à l'E.N.P, pour ses précieux conseils, sa patience, et son orientation ficelée tout au long de notre recherche.*

*Notre co-promotrice Mlle **H. Ouriache**, Doctorante à L'E.N.P qui par son aide et sa compréhension, on a pu accomplir ce travail.*

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

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

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

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

Sommaire

Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des abréviations	
Nomenclature	
INTRODUCTION GENERALE	13
1. La pollution des sols	16
1.1. Types de pollution.....	16
1.2. Principaux contaminants des sols.....	16
1.3. Généralités sur les hydrocarbures	16
1.3.1. Définition.....	16
1.3.2. Classification	17
1.3.3. Composition chimique.....	17
1.3.4. Propriétés physiques	18
1.3.5. Le devenir des hydrocarbures dans le sol.....	19
1.3.6. Toxicité des hydrocarbures pétroliers	20
2. Les modes de traitement des sols pollués	23
2.1. Types de traitements	23
2.2. Les procédés d'oxydation avancée.....	25
2.2.1. Définition.....	25
2.2.2. Réactivité du radical OH•	26
2.2.3. L'efficacité des POA	27
2.2.4. Les principaux procédés d'oxydation avancée.....	27
2.2.4.1. Procédé Photo-Fenton.....	27
2.2.4.2. Procédé Electro-Fenton.....	27
2.2.4.3. Procédés Fenton/Fenton-like.....	28
2.2.4.3.1. Traitements Fenton conventionnel et modifié.....	28
2.2.4.3.2. Traitement Fenton-like.....	29
2.2.4.3.3. Facteurs et paramètres du milieu.....	30
2.2.4.4. Applications des procédés de Fenton.....	32
3. Matériels et méthodes	34
3.1. Caractéristiques physico-chimiques du sol	35
3.1.1. Analyse granulométrique.....	35
3.1.2. pH	36
3.1.3. Humidité	36
3.1.4. Carbone organique.....	36
3.1.5. Matière organique totale.....	37
3.1.6. Masse volumique.....	37
3.1.7. Dosage du Fer	38

3.1.8.Perméabilité	39
3.1.9. Les nutriments.....	39
3.2. Extraction des hydrocarbures	40
3.3. Peroxyde d'hydrogène	41
4. Résultats et discussion	42
4.1. Caractéristiques Physico-chimiques du sol.....	44
4.2. Traitement Fenton	45
4.2.1.pH	46
4.2.2.Hydrocarbures résiduels	47
4.2.3.Peroxyde d'hydrogène.....	50
4.3.Traitement Fenton-Like	52
4.3.1.pH	53
3.6.2.Hydrocarbures résiduels	55
CONCLUSION GENERALE.....	58
Références bibliographiques.....	60
Annexes.....	65

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1: Composition chimique des principaux hydrocarbures pétroliers	17
Tableau 1-2: Valeurs limites d'exposition aux hydrocarbures	21
Tableau 2-1: Différentes techniques de réhabilitation des sols	25
Tableau 2-2: Potentiel d'oxydation pour certains oxydants	26
Tableau 2-3: Les procédés d'oxydation homogène et hétérogène.....	27
Tableau 4-1: Caractéristiques physico-chimiques du sol	44
Tableau 4-2: Conditions opératoires et paramètres de mesure pour les différents systèmes...45	
Tableau 4-3: Conditions opératoires et paramètres de mesure pour les différents systèmes...53	

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Famille de techniques de dépollution des sols par lieu de traitement.	23
Figure 2: Schéma de principe d'un perméamètre à charge constant.....	39
Figure 3: Évolution temporelle du pH pour les différents systèmes étudiés.....	47
Figure 4: Évolution temporelle des TPH pour les différents systèmes.....	48
Figure 5: Taux d'enlèvement des TPH pour les différents systèmes.....	49
Figure 6 A et B: Evolution du taux de peroxyde d'hydrogène résiduel dans les différents systèmes.	50
Figure 6 C, D, E et F: Evolution du taux de peroxyde d'hydrogène résiduel dans les différents systèmes.	51
Figure 7: Évolution du pH pour les différents systèmes étudiés.....	54
Figure 8: Évolution temporelle des TPH pour les différents systèmes.....	55
Figure 9: Taux d'enlèvement des TPH pour les différents systèmes.....	57

LISTE DES ABREVIATIONS

AFNOR: Association Française de Normalisation.

BTEX: Benzène Toluène Éthylbenzène Xylène.

CR: Cancer Risk en mg/Kg/j.

EDTA: Ethylène Diamine Tétra Acétate.

ERU: Excès de Risque Unitaire en $(\text{mg/Kg/j})^{-1}$ ou en μ/m^{3-1} .

HAP: Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques.

CP: Hydrocarbures Pétroliers.

ISO: International Standards Organisation.

OEHHA: Office of Environmental Health Hazard Assessment.

OMS: Organisation mondiale de la santé.

PCB: PolyChloroBiphényle.

POA: Procédés d'oxydation avancée.

RIVM: National Institute for public health and environment.

TPH: Hydrocarbures Pétroliers Totaux.

USEPA: US Environmental Protection Agency.

UV: Ultra-Violet.

ZVI: Zero Valent Iron.

Nomenclature

λ : Longueur d'onde.....	(nm)
ρ_s : Masse volumique du solide.....	(g/cm ³)
ρ_{eau} : Masse volumique d'eau.....	(g/cm ³)
β : Perméabilité du solide.....	(cm/s)
Hu : Taux d'humidité (kg d'eau/kg de matière humide).....	(%)
MO : Matière organique (kg de MO/kg de solide).....	(%)
CO : Carbone organique.....	(%)

Introduction générale

Le sol est l'une des richesses les plus précieuses au monde, c'est un réservoir d'éléments en constante interaction avec l'eau, l'air, les roches et les êtres vivants. Cette ressource naturelle est très faiblement renouvelable, sa dégradation peut être rapide alors qu'il lui a fallu plusieurs milliers d'années pour se former et se régénérer.

La pollution des sols a des effets non négligeables sur l'environnement et la santé humaine. Contrairement à celle de l'air et de l'eau, elle engendre de graves conséquences d'une façon indirecte ce qui explique le manque d'intérêt jusqu'à ces deux dernières décennies (**Carnicer, 2007**). L'homme est responsable en grande partie de la dégradation des sols de l'agriculture aux industries. Les décharges, l'urbanisme, la déforestation, les incendies... etc sont d'autres sources de contamination des sols.

Le recensement des sites et des sols pollués et la caractérisation des polluants mettent en évidence la contamination par les métaux lourds (cuivre, zinc, plomb, cobalt, nickel, arsenic, cadmium), les hydrocarbures légers (fuel, essence, gazole) et lourds (lubrifiants, huiles, pétrole brut), les solvants halogénés et d'autres molécules plus complexes (polluants organiques persistants, pesticides, hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), etc.). Les composés organiques seraient impliqués dans près de 75 % des sites pollués selon **Ademe (2009)** cité par **Draga (2009)**.

En Algérie, la pollution majoritaire des sites est de type organique notamment les hydrocarbures pétroliers au vue de l'importance et du rôle primordial que jouent les industries pétrolières dans le développement économique du pays. L'exploitation des gisements et la production de pétrole n'ont cessé d'augmenter ces dernières années (**Sonatrach, 2010**), et sont à l'origine de la contamination à la fois des écosystèmes aquatiques et terrestres. Les fuites des carburants des réservoirs de stockage souterrains, des installations de distribution et de diverses opérations industrielles, représentent une source importante de contamination du sol et de l'aquifère selon **Gallego (2001)** cité par (**Oultaf, 2015**).

Certains hydrocarbures sont cancérigènes et dangereux de par leur toxicité, leur insiduosité, leur récalcitrance, leur persistance dans l'environnement, constituant un véritable risque pour la santé humaine et toutes les formes de vie (**Ahmed, 2011**).

Les motivations et les pratiques ont beaucoup évolué dans l'appréhension du sujet. Parmi les technologies de réhabilitation, on compte les procédés physico-chimiques, biologiques et thermiques tels la biopile, le lavage des sols, la désorption thermique, l'incinération, l'excavation/enfouissement,...etc (**Kong et al., 1998; Higarashi et al., 2000; Simonnot et Croze, 2007**) cités par **Silva (2007)**. Toutefois, beaucoup de ces processus ont leurs limites et nécessitent de longues périodes de traitement avec des coûts élevés, ce qui rend souvent leurs mises en place impraticables (**Silva, 2007**). Les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) ont reçu beaucoup d'attention ces dernières années (**Haddou, 2010**). Ces procédés mettent souvent en combinaison deux ou trois réactifs afin de produire des radicaux hydroxyles. Les radicaux libres sont des espèces hautement actives capables de réagir rapidement et de manière non sélective sur la plupart des composés organiques, réputés difficilement oxydables par voie biologique ou par des traitements chimiques conventionnels comme les polluants organiques persistants (**Ménana, 2010**). Parmi les procédés d'oxydation avancée les plus utilisés, on peut citer : la photocatalyse hétérogène (TiO₂/UV), la photocatalyse homogène (photo-Fenton), O₃/UV, H₂O₂/UV ainsi que les procédés Fenton (Fenton

Conventionnel, Fenton Modifié, Fenton-like...).

Le grand avantage de l'oxydation avancée réside sur le fait que c'est un processus destructif, dans lequel le polluant est dégradé par des réactions chimiques dans un temps de traitement plus court, ce qui diminue considérablement le coût (**Sutton et al., 2011**) cité par **Belhachemi (2016)**.

L'objectif principal de ce travail, est d'étudier la faisabilité et les performances de l'oxydation Fenton-like, en utilisant le peroxyde d'hydrogène comme oxydant, le fer en poudre comme catalyseur, et un agent chélate pour le traitement d'un sol pollué par du gasoil à raison de 31 g/kg de sol sec.

Le mémoire comprend deux parties principales :

- Une synthèse bibliographique, dont une partie est consacrée à l'étude de la pollution du sol et une partie vise à étudier les modes de traitement. Nous aborderons également la toxicité des hydrocarbures pétroliers, et la dernière partie, décrit de manière explicite, le procédé Fenton adopté pour notre étude et les différents paramètres pouvant l'influencer.
- Une partie expérimentale, qui comprend principalement deux volets :
 - Le premier est une présentation, du matériel et des méthodes utilisés pour la détermination des paramètres étudiés.
 - Le deuxième volet est consacré à l'ensemble des résultats obtenus dans le cas du traitement d'un sol pollué par les hydrocarbures.

Nous terminons notre étude par une conclusion générale.

CHAPITRE 1 :
Pollution des sols

La dégradation des sols peut être issue de phénomènes naturels ou des activités humaines. Parmi les phénomènes naturels, figurent les facteurs topographiques et climatiques tels que les pentes abruptes, les inondations fréquentes et les tornades, les tempêtes et les vents à grande vitesse, les pluies à haute intensité, le lessivage dans les régions humides et la sécheresse dans les régions sèches. La déforestation et la surexploitation de la végétation, la culture itinérante, l'abandon des sites, le désossage du sol, le surpâturage, l'utilisation aveugle de produits agrochimiques, l'absence de pratiques de conservation des sols, la sur-extraction des eaux souterraines, les mauvaises pratiques jusqu'à y a quelques années (les rejets industriels non traités, l'épandage...etc.) et les pollutions accidentelles sont autant de facteurs anthropiques responsables de la dégradation des sols.

1.1.Types de pollution

Il existe deux types de pollution qui se distinguent en fonction du mode d'apport du polluant au sol :

- Des pollutions ponctuelles ou accidentelles caractérisées par des déversements localisés dans l'espace et dans le temps, d'un nombre limité de produits à des concentrations élevées.
- Des pollutions diffuses qui résultent des usages agricoles, de l'épandage, des dépôts atmosphériques, et des fuites et infiltrations qui s'étendent sur de grandes surfaces à de faibles concentrations.

1.2.Principaux contaminants des sols

Les contaminants du sol dont la présence est principalement due à l'activité humaine sont, soit de nature organique (HAP, HCP, PCB,...etc.), ou inorganique (métaux, nitrates,...etc.), qui peuvent également se retrouver naturellement dans le sol. La présence de ces polluants dans le sol à des concentrations élevées représente un danger pour la santé de la faune, de la flore et des humains. Selon **Basol (2014)** Base de données sur les sols et sites pollués, les 10 principaux polluants constatés seuls ou en mélange sont dans l'ordre décroissant des quantités): Hydrocarbures, HAP, Plomb, Zinc, Solvants halogénés, Chrome, Cuivre, Arsenic, Nickel et Cadmium.

1.3.Généralités sur les hydrocarbures

Une présentation générale des hydrocarbures permettra de mieux comprendre pourquoi leur présence, même à de faibles concentrations dans les milieux naturels est problématique.

1.3.1. Définition

Les différents produits pétroliers (pétrole brut, raffiné, kérosène, essence, fuel, lubrifiants, et huiles à moteurs) regroupent les hydrocarbures qui contiennent exclusivement des atomes de carbones (C) et d'hydrogènes (H). Le terme «hydrocarbure pétrolier» (HCP) est un terme générique qui désigne les mélanges de composés organiques présents dans des matières géologiques comme l'huile, le bitume et le charbon ou dérivés de ces matières (**Guitoun et Abbia, 2014**).

1.3.2. Classification

Selon **Karg (2001)**, les hydrocarbures sont classés en quatre familles selon le nombre de carbone, le cycle, les liaisons et la nature de la chaîne : (**Oultaf, 2015**).

- Les hydrocarbures aliphatiques (linéaires ou ramifiés): alcanes (saturés), alcènes et alcynes (non-saturés). Les carburants tels que l'essence et le gasoil contiennent ce type d'hydrocarbures.
- Les hydrocarbures aliphatiques cycliques comme le naphène.
- Les hydrocarbures aromatiques (monocycliques et polycycliques) : En général, ils sont moins abondants que les alcanes, et ne représentent que 10 à 30% des hydrocarbures totaux d'un brut pétrolier (**Guitoun et Abbia, 2014**).
- Les composés polaires tels les résines et les asphaltènes.

1.3.3. Composition chimique

La composition chimique des hydrocarbures pétroliers est représentée dans le tableau 1-1.

Tableau 1-1 : Composition chimique des principaux hydrocarbures pétroliers (**Centre d'expertise en analyse environnementale, 2015**).

Groupe	Composés	Essence	Diesel	Pétrole brut léger	Pétrole brut lourd	Mazout inter-médiaire	Mazout lourd
Aliphatiques (%)	Totaux	50-60	65-95	55-90	25-80	25-35	20-30
	Alcanes Non cycliques	45-55	35-55	40-85	20-60	10-25	10-20
	Alcanes Cycliques	5	25-50	5-35	0-10	0-5	0-5
	Alcènes	5-10	0-10				
Aromatiques (%)	Totaux	25-40	5-25	10-35	15-40	40-60	30-50
	BTEX	15-25	0,5-2,0	0,1-2,5	0,01-2,0	0,05-1,0	0,00-1,0
	HAP	0,5	10-35	15-40	30-50-	10-30	
Composés polaire (%)	Totaux		0,2	1-15	5-40	15-25	10-30
	Résines		0,2	0-10	2-25	10-15	10-20
	Asphaltènes			0-10	0-20	5-10	5-20
Métaux (ppm)				30-250	100-500	100-1000	100-2000
Soufre (%)		0,02	0,1-0,5	0-2	0-5	0,5-2	2-4

La différence de composition des produits pétroliers est due à la nature du pétrole, à son origine, à ses caractéristiques chimiques, aux propriétés du sol et l'ensemble des traitements et transformations réalisés selon l'objectif visé lors du raffinage.

Le soufre est principalement retrouvé dans les hydrocarbures pétroliers sous forme de composés organiques soufrés. Ces derniers peuvent être acides, tels que les thiols et les mercaptans, ou non acides, comme les thiophènes, les sulfures et les disulfures.

Plusieurs métaux sont présents dans certains hydrocarbures pétroliers, notamment le sodium, le calcium, le magnésium, l'aluminium, le fer, le vanadium et le nickel. Ils sont présents sous forme de sels inorganiques,

tels que les chlorures de sodium et de magnésium, ou sous forme de composés organométalliques, tels que des complexes métalporphyrines contenant du nickel ou du vanadium. La concentration de ces complexes est élevée dans les hydrocarbures lourds et faibles dans les hydrocarbures légers (**Centre d'expertise en analyse environnementale, 2015**).

1.3.4. Propriétés physiques

➤ La viscosité

Elle est définie comme la résistance à l'écoulement d'un liquide. Elle influence ainsi la propagation d'une nappe d'hydrocarbures à la surface de l'eau. Des hydrocarbures pétroliers ayant une faible viscosité sont très fluides et se propagent rapidement, rendant leur confinement difficile. Notons que la viscosité est influencée par la température. En effet, plus la température est faible, plus la viscosité est élevée. Enfin, la viscosité influence les processus d'évaporation et d'émulsification des hydrocarbures (**Centre d'expertise en analyse environnementale, 2015**).

➤ La densité

La densité des hydrocarbures correspond à la masse par unité de volume. Cette propriété est utilisée par l'industrie pétrolière pour distinguer les hydrocarbures légers et lourds. Elle est aussi importante pour indiquer la flottabilité des hydrocarbures dans l'eau en cas de déversement (**Centre d'expertise en analyse environnementale, 2015**).

➤ La volatilité ou la pression de vapeur saturante

Plus la pression de vapeur d'un composé est faible, plus la température d'ébullition est élevée. Comme les pressions de vapeur ne sont connues que pour un nombre restreint de produits, l'évaluation de la capacité à se volatiliser des composés est estimée à partir de leur température d'ébullition (**Agouillal, 2011**).

➤ La Solubilité

C'est la capacité d'une substance à se dissoudre dans la colonne d'eau. Cette propriété est importante chez les hydrocarbures, car certains, une fois solubilisés, peuvent être toxiques pour les organismes aquatiques même à très faibles concentrations (**Centre d'expertise en analyse environnementale, 2015**).

➤ Le point d'éclair

C'est la température à partir de laquelle un produit dégage suffisamment de vapeur pour former avec l'air un mélange inflammable au contact d'une flamme ou d'une étincelle. Beaucoup d'hydrocarbures fraîchement déversés peuvent facilement s'enflammer tant que les composés volatils ne se sont pas évaporés et dispersés dans l'atmosphère (**Centre d'expertise en analyse environnementale, 2015**).

➤ La tension inter-faciale

Elle correspond à la force d'attraction ou de répulsion qui s'exerce à l'interface entre les hydrocarbures et l'eau. Plus la tension inter-faciale est faible, plus les hydrocarbures se répandront facilement sur l'eau (**Centre d'expertise en analyse environnementale, 2015**).

➤ **Le coefficient de partage octanol-eau (K_{ow})**

Il est directement relié à la polarité et représente le rapport entre la concentration à l'équilibre d'un composé dans l'octanol et la concentration de ce même composé dans l'eau. Un composé est dit non polaire ou apolaire si $\log K_{ow} > 4$, polaire si $\log K_{ow} < 1.5$, et moyennement polaire si son $\log K_{ow}$ est compris entre ces deux valeurs. Ce coefficient est utilisé pour estimer la sorption d'une substance organique dans un sol (**Amouroux, 2016**).

➤ **Le coefficient d'adsorption au carbone organique (K_{oc})**

Il caractérise la tendance d'un composé à être retenu par la matière organique du sol. Plus le K_{oc} est élevé plus le composé tend à quitter l'eau pour se fixer sur la matière organique qui est présente en proportions variables dans l'ensemble des sols (**Agouillal, 2011**).

1.3.5. Devenir des hydrocarbures dans le sol

Lorsque les hydrocarbures sont déversés dans l'environnement, leur devenir dans le milieu va dépendre du type de polluants, de leurs caractéristiques physico-chimiques, des quantités déversées, et de la texture et la perméabilité du sol. C'est par des processus physiques, chimiques et biologiques qu'un hydrocarbure va pouvoir être déplacé, transformé ou éliminé. Parmi ces différentes altérations, on citera (**Ahmed, 2011**):

➤ **La mobilité**

Les contaminants du sol ont la capacité de contaminer des surfaces importantes du milieu et ont tendance à se déplacer dans les eaux de surface, les eaux souterraines ainsi que dans l'air par des voies de dispersion multiples. Le transport des hydrocarbures à partir du sol se fait par les végétaux, la faune, la lixiviation, le lessivage, le ruissellement et la volatilisation (**Barriuso et al., 1996**) cité par **Ahmed (2011)**.

Les polluants capables de migrer par ruissellement sont présents dans les premiers centimètres du sol. Cela concerne les composés caractérisés par une solubilité élevée dans l'eau qui peuvent être entraînés en profondeur ou captés par les racines des plantes. Le benzène est considéré comme l'un des hydrocarbures les plus mobiles dans le sol, ayant une pression de vapeur et une solubilité élevées. Il se volatilise à partir de la surface du sol et est entraîné vers les eaux souterraines par lixiviation (**Ahmed, 2011**).

➤ **La rétention ou la sorption**

Après avoir pénétré dans le sol, une partie des hydrocarbures peut s'adsorber à la matrice du sol et être incorporée à sa matière organique. La présence d'argile et de matière organique favorise la rétention des polluants organiques dans un sol. Plus la taille de la molécule est importante et plus grande est son hydrophobicité et plus son adsorption sur la matrice solide sera importante (**Ahmed, 2011**).

➤ **La volatilisation**

C'est le passage d'une substance à l'état gazeux. Elle dépend de la pression de vapeur et des propriétés du sol. Certains constituants peuvent passer du sol à l'atmosphère. Ce phénomène est plus compliqué dans le sol que lorsque les hydrocarbures se trouvent à la surface de l'eau. Plus le taux d'humidité est élevé, moins la volatilisation sera importante. Le toluène et le xylène, par exemple, présentent une densité de vapeur supérieure à celle de l'air, ce qui empêche la montée des vapeurs donc les pertes vers l'atmosphère. Le n-nonane et le n-décane, par contre, ont une densité de vapeur inférieure à celle de l'air ce qui favorise leur volatilisation selon **Ahmed (2011)**.

➤ **La photolyse**

C'est un phénomène d'oxydation des substances sous l'action de la lumière. Il n'a lieu qu'en surface du sol ou de l'eau. Elle provoque des pertes de chaînes aliphatiques (**Guitoun et Abbia, 2014**).

➤ **L'hydrolyse**

Elle a lieu dans les phases aqueuses des milieux, il s'agit de l'action de l'eau sur les hydrocarbures.

➤ **La biodégradation**

La biodégradation des hydrocarbures par les microorganismes (bactéries, champignons...) est le phénomène majoritaire consistant à une décomposition de la matière organique. Elle est proportionnelle à la solubilité et inversement proportionnelle à l'adsorption (**Guitoun et Abbia, 2014**).

1.3.6. Toxicité des hydrocarbures pétroliers

Les HCP présentent divers évolutions dans l'environnement et peuvent constituer dans certains cas de véritables agents toxiques qui présentent des risques pour toutes les formes de vie et menacent l'équilibre de plusieurs écosystèmes. Certains HCP ne sont pas cancérigènes quand ils sont seuls mais mélangés à d'autres composés ils augmentent la fréquence des cancers. La toxicité diffère selon la voie et la durée d'exposition aux hydrocarbures (**Ahmed, 2011**).

❖ **Effets sur l'homme**

Les hydrocarbures pétroliers sont susceptibles d'induire l'apparition de cancers chez les organismes qui leurs sont exposés par inhalation, ingestion ou par contact cité par (**Oultaf, 2015**). Par exemple, le Butadiène engendre des leucémies, des tumeurs de l'estomac et le benzène engendre des cancers du système lymphatique, des poumons et de la vessie. Ils peuvent aussi entraîner une somnolence avec céphalées, vertiges, nausées, irritation des yeux et des systèmes respiratoires dans le cas de l'hexane, ou des lésions de brûlures par le froid dans le cas de 1,3-Butadiène et des céphalées, confusions, nausées, vomissements et anémie hémolytique dans le cas du Naphtalène (**Ahmed, 2011**).

Plusieurs organisations ont définis des seuils à partir des quels les hydrocarbures deviennent toxiques pour l'homme (tableau 1-2).

Tableau 1-2 : Valeurs limites d'exposition aux hydrocarbures (Ahmed, 2011).

Hydrocarbure	OMS ERU (mg/Kg/j) ⁻¹	USEPA ERU (mg/Kg/j) ⁻¹	RIVM CR mg/Kg/j	OEHHA ERU (mg/Kg/j) ⁻¹
1,3-Butadiène		2		
Benzène	1	0,5		
Naphtalène	5×10^{-2}	2×10^{-2}	4×10^{-2}	
Acénaphène	0,6	6×10^{-2}		
Fluorène	0,4	4×10^{-2}	4×10^{-2}	
Phénanthrène			4×10^{-2}	
Anthracène	10	0,3	4×10^{-2}	
Fluoranthène	0,5	4×10^{-2}	5×10^{-2}	
Pyrène		3×10^{-2}	0,5	
Benzo[b]fluoranthène			5×10^{-2}	
Benzo[k]fluoranthène			5×10^{-2}	$1,1 \times 10^{-4}$
Benzo[a]pyrène		7,3	4×10^{-2}	$1,1 \times 10^{-3}$
Dibenzo[a,h]anthracène			5×10^{-2}	4,1
Benzo[g,h,i]pérylène			30	
Indéno[1,2,3,c,d]pyrène			5×10^{-3}	$1,1 \times 10^{-4}$

Cette différence de valeurs est due à la composition des hydrocarbures, à leur toxicité et à leurs caractéristiques physico-chimiques.

❖ Effets sur les animaux

Les HCP peuvent générer des perturbations du système nerveux central, neuropathie périphérique paralysie (hexane), la mort par paralysie respiratoire des souris et rats, lésions dans le cœur, les poumons et l'estomac, altération de la moelle osseuse, anémie macrocytaire (1,3-Butadiène) (Ahmed, 2011).

❖ Effets sur le végétal

La phytotoxicité des hydrocarbures correspond à l'inhibition du développement de certains végétaux. Ceci a été observé à travers la diminution du taux de germination, et les retards de la croissance (Chaîneau et al., 1996) cité par Ahmed (2011).

CHAPITRE 2 :

Les modes de traitement des sols pollués

Le choix de la technique de dépollution se fait en fonction de plusieurs critères. On peut citer notamment :

- La superficie du site et le volume de terres polluées.
- Le coût des traitements.
- La nature et le degré de pollution du site.
- La stabilité des substances à dépolluer.
- Les objectifs de dépollution.

Il existe plusieurs techniques de dépollution du sol qu'on peut classer en quatre familles principales (**Figure 1**).

- Le confinement qui consiste à isoler la pollution à l'aide d'ouvrages étanches.
- Les méthodes ex situ qui consistent en l'excavation des sols contaminés. On parlera de méthode « hors site » si le sol est évacué vers un centre de traitement spécialisé, ou de méthode « sur site » si le sol excavé est prédisposé sur le site pour être traité.
- Les méthodes in situ pour lesquelles l'opération de dépollution s'effectue sans excavation du sol. Cette option est souvent choisie pour traiter des sites en activité ou lorsque la zone polluée est trop étendue pour avoir recours à l'excavation (**Ballerini et Vandecasteele, 1999**) cité par **Bernheim (1999)**.

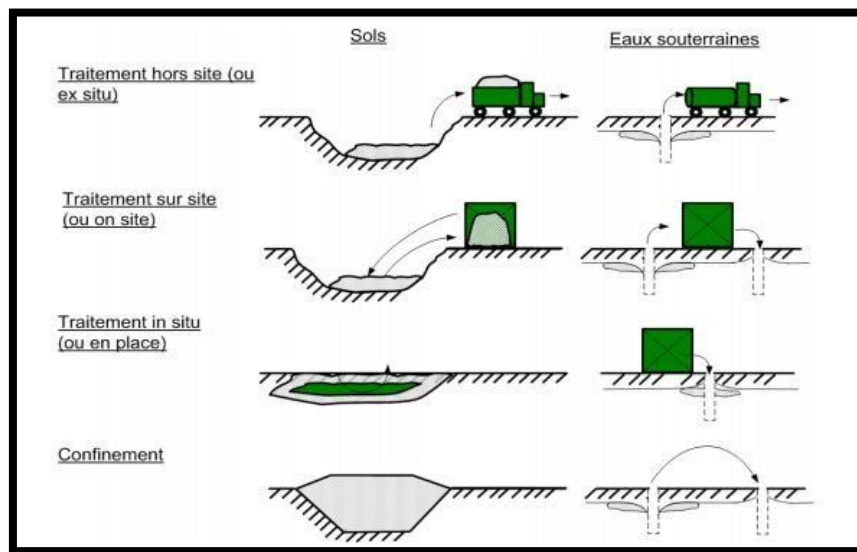


Figure 1 : Famille de techniques de dépollution des sols par lieu de traitement cité par **Bernheim (1999)**.

2.1.Types de traitements

- Les traitements physiques consistent soit à immobiliser les polluants, soit les transférer par voie thermique, mécanique ou électrique ;
- Les traitements chimiques mettent en jeu un réactif pour dégrader ou extraire la pollution. Il s'agit par exemple d'oxydation, de réduction, de lavage par solvants ou tensioactifs ;

- Les traitements biologiques visent à favoriser la biodégradabilité des polluants en accélérant le processus d'atténuation naturelle. Le principe général de ces méthodes est basé sur la capacité épuratrice des microorganismes (**Dubourguier, 2000; Gabet, 2004**) cités par **Biaa et Belhachemi (2016)**.
- Les traitements thermiques consistent à chauffer le sol contaminé pour en extraire le polluant et le détruire (**Lecomte, 1995; Kosaric, 2001**) cité par **Biaa et Belhachemi (2016)**.

Les différentes techniques et modes de remédiation des sols pollués sont résumés dans le tableau 2-1.

Tableau 2-1 : Différentes techniques de réhabilitation des sols (Arrar, 2007).

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

2.2. Les procédés d'oxydation avancée

2.2.1. Définition

C'est dans l'intention de développer des techniques de traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées aux composés organiques réfractaires et/ou toxiques que les procédés d'oxydation avancée ont vu le jour.

Les POA ont été définis en 1987 par Glaze comme des procédés de traitement des eaux à des températures et pressions ambiantes dans lesquels les composés thermodynamiquement stables sont éliminés. Les POA sont basés sur la formation de radicaux hydroxyles ($\text{OH}\cdot$) hautement oxydants et capables de réagir avec pratiquement toutes les classes de composés organiques. Ces procédés ont été utilisés comme des alternatives prometteuses pour le traitement des sols contaminés par des substances hautement toxiques et récalcitrantes (Chiew et al., 2011).

2.2.2. Réactivité du radical $\text{OH}\cdot$

Par rapport à d'autres agents oxydants, le radical hydroxyle a un fort potentiel d'oxydation thermodynamique, comme indiqué dans le tableau 2-2. En outre, la plupart des contaminants de l'environnement réagissent de 106 à 109 fois plus rapidement avec le radical hydroxyle qu'avec un oxydant conventionnel (Chiew et al., 2011).

Tableau 2-2 : Potentiel d'oxydation pour certains oxydants (Chiew et al., 2011).

Agent oxydant	Oxydation Potentiel (V)
Radical hydroxyle ($\text{OH}\cdot$)	2.80
Ozone (O_3)	2.07
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	2.01
O_2	1.23
Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)	1.77
Radical peroxy ($\cdot\text{OOH}$)	1.70
Permanganate (KMnO_4)	1.67
Chlore	1.36
Brome	1.09
Iode	0.54

Le radical hydroxyle réagit par addition de doubles liaisons dans des composés organiques par élimination d'un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ou un groupe hydroxyle, ou encore par un transfert d'électrons. En réagissant également avec l'oxygène moléculaire, il en résulte un radical peroxy et lancement d'une séquence de réactions de dégradation qui peuvent conduire à une minéralisation complète des contaminants ou la formation de plusieurs intermédiaires biodégradables (Bossmann et al., 1998) cité par Chiew et al., (2011).

Les radicaux $\text{OH}\cdot$ peuvent attaquer des cycles aromatiques à des positions occupées par un groupe halogènes, générant des phénols substitués. Bien que ce soit un radical très réactif, l'hydroxyle réagit lentement avec des composés tels que l'acide acétique, l'acide maléique et l'acide oxalique (Chiron et al., 2000).

Il est à noter que de nombreux paramètres autres que la densité électronique des molécules sont à prendre en compte dans l'étude de la réactivité, on peut citer la force des liaisons C-H, la stabilité du radical naissant, les facteurs statistiques (nombre de positions d'attaque possible), ainsi que les effets stériques selon Chiew et al., (2011).

2.2.3. L'efficacité des POA

Les procédés d'oxydation avancée présentent les avantages suivants :

- Ils sont souvent utilisés pour les composés organiques récalcitrants.
- Ils peuvent être utilisés avec d'autres processus (pré et post-traitement).
- Ils représentent une forte puissance d'oxydation avec une cinétique de réaction élevée.
- Traitement possible in situ.

2.2.4. Les principaux procédés d'oxydation avancée

Les POA peuvent être classés en deux grands groupes : systèmes homogènes ou hétérogènes

- Les systèmes homogènes peuvent impliquer des réactions avec l'ozone (O_3), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) avec ou sans lumière UV et les catalyseurs sont dissous dans la masse liquide.
- Les systèmes hétérogènes comme la photo-catalyse qui est basée sur l'irradiation d'un catalyseur, en général un semi-conducteur (ex. TiO_2), qui peut être photo-excité pour former des sites électro-donneurs ou électro-accepteurs d'électrons et ainsi induire des réactions d'oxydoréduction.

Tableau 2-3 : Les procédés d'oxydation homogène et hétérogène (Chiew et al., 2011).

Homogènes		Hétérogènes	
Radiation	Pas de rayonnement	Radiation	Pas de rayonnement
O_3/UV	O_3/ H_2O_2	TiO_2/UV	Eletro-Fenton
H_2O_2/UV	O_3/ OH^\bullet	$TiO_2/H_2O_2/U$ -V	Fenton-like
$O_3/H_2O_2/U$ V	H_2O_2/Fe^{2+} - Réactif Fenton-	-	-
Photo-Fenton	$S_2O_8^{2-}$	-	-
-	ClO_2	-	-

2.2.4.1. Procédé Photo-Fenton

Il s'appuie sur la réaction de Fenton entre H_2O_2 (l'agent oxydant) et le catalyseur Fe^{2+} couplé à l'irradiation UV/visible qui augmente considérablement la vitesse de formation des radicaux HO^\bullet par réaction de Fenton d'une part, et par la réduction du fer ferrique d'autre part.

2.2.4.2. Procédé Electro-Fenton

Il permet de réduire les quantités nécessaires en réactifs chimiques en produisant les oxydants directement dans le milieu par électrochimie. Différents types d'électrodes ont été élaborés, dans un premier cas, l'électrode est active et participe de façon directe à l'oxydation du polluant organique. Dans l'autre cas, l'électrode est inerte et participe à l'oxydation par l'intermédiaire des radicaux hydroxyles. Le procédé Electro-Fenton utilisant le 2ème type d'électrode est le plus

étudié, il est basé sur la production continue du peroxyde d'hydrogène par la réduction de l'oxygène sur une cathode de mercure.

2.2.4.3. Procédés Fenton/Fenton-like

Depuis environ une vingtaine d'années, la réaction Fenton a été développée pour la dépollution des effluents industriels, elle a été adaptée par la suite au traitement des sols (**Lu et al., 2010; Nam et al., 2001**). La réaction se fait en présence de peroxyde d'hydrogène et est catalysée par le fer présent dans le milieu sous forme ionique ou métallique pour générer le radical hydroxyle (OH[•]), extrêmement réactif, responsable de l'oxydation des polluants. On notera que d'autres métaux (cuivre, molybdène), peuvent également jouer le rôle de catalyseur mais le fer leur est préféré pour des raisons de prix et d'impacts environnementaux évidentes selon **Chiew et al., (2011)**.

Le mécanisme de dégradation d'un polluant par la réaction de Fenton est complexe, générant de nombreux intermédiaires réactionnels.

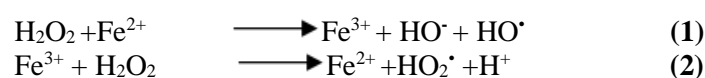
Le phénomène de piégeage des radicaux hydroxyles affecte l'efficacité des réactions de Fenton car, il limite la quantité des radicaux hydroxyles destinés à la minéralisation des polluants. Ce phénomène est beaucoup plus accentué dans le cas d'un large excès du catalyseur ou du peroxyde d'hydrogène selon **Pignatello (1992)** cité par **Chiew et al., (2011)**. La présence d'ions inorganiques (Cl⁻, Br⁻, F⁻, SO₄²⁻ ou PO₄³⁻) dans le milieu réactionnel peut aussi inhiber la réaction de Fenton par piégeage des radicaux par des ions ou par complexation des espèces libres (Fe) et Fe(III) (**Chiew et al., 2011**).

Enfin, dans le cas où la réaction de Fenton est conduite jusqu'à l'étape ultime, les composés organiques sont transformés en dioxyde de carbone et en eau. Dans le cas d'une oxydation partielle, les sous-produits de dégradation sont biodégradables. L'efficacité des procédés de Fenton dépend de plusieurs facteurs dont le pH, la concentration en fer et en peroxyde d'hydrogène et de la concentration initiale des polluants (**Chiew et al., 2011**).

On distingue plusieurs types de traitement Fenton, selon que le processus catalytique soit en milieu homogène (Fenton conventionnel et modifié) ou hétérogène (Fenton-like) (**Chiew et al., 2011**).

2.2.4.3.1. Traitements Fenton conventionnel et modifié

Les traitements par Fenton conventionnel et modifié sont tous les deux basés sur une réaction entre le peroxyde d'hydrogène et les ions Fe²⁺, (Eq 1 et 2) mais la différence entre les deux méthodes se situe principalement dans les conditions de pH du milieu réactionnel. Le Fenton conventionnel est conduit dans un milieu très acide, le pH optimal se situant entre 2 et 3.



Dans les systèmes de sols, cette réaction de Fenton conventionnel à faible pH produit des impacts négatifs sur les propriétés et la qualité du sol et est incompatible avec la végétalisation ou la biodégradation subséquente. Par conséquent, la réaction de Fenton a été

modifiée (d'où l'appellation Fenton modifié) pour étendre son champ d'application à des pH de sol dans le domaine de la neutralité. Dans ces conditions, le fer est susceptible de précipiter et former des hydroxydes de fer induisant ainsi une faible activité catalytique. A cet égard, des agents chélates biodégradables ont particulièrement suscité beaucoup d'intérêt.

Les agents chélates sont capables de diminuer la précipitation de fer en formant des complexes, ou d'empêcher sa précipitation (**Chiew et al., 2011**).

Les radicaux hydroxyles peuvent oxyder les composés organiques par abstraction d'atomes d'hydrogène sur des chaînes hydrocarbonées saturées, sur lesquelles des sites radicalaires sont créés et où l'oxygène pourra ensuite attaquer. Ce processus mène à la rupture homolytique d'une liaison (Eq 3).



Ces radicaux organiques peuvent encore réagir avec le peroxyde pour générer plus de radicaux OH^{\bullet} (Eq 4).



Les ions Fe^{3+} peuvent réagir également avec les radicaux organiques R^{\bullet} pour donner des composés moins toxiques (Eq 5).

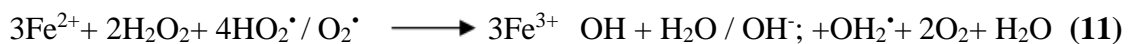
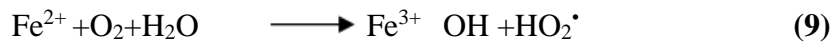
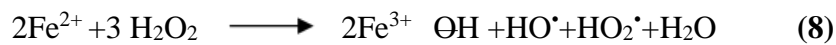


2.2.4.3.2. Traitement Fenton-like

Le traitement Fenton-like est le même que le Fenton modifié sauf qu'il est basé sur une réaction mettant en jeu du peroxyde d'hydrogène et des ions ferriques Fe^{3+} issus de catalyseurs hétérogènes qui peuvent être des oxydes de fer à des pH au voisinage de la neutralité et parfois à des pH plus élevés. Ces oxydes sont soit des réactifs ajoutés au même titre que le peroxyde d'hydrogène, soit des oxydes naturellement présents dans le sol. Au voisinage de la neutralité (pH 7), les formes $\text{Fe}(\text{OH})^+$ et $\text{Fe}(\text{OH})_2$ deviennent non négligeables, et à pH supérieur à 8, le fer ferreux précipite sous forme de $[\text{Fe}(\text{OH})_2](\text{s})$. Ainsi, en milieu neutre le fer (II) réagit principalement sous la forme de $\text{Fe}(\text{OH})^+$ (**Chiew et al., 2011**).

La réaction de Fenton-like commence par la formation d'un complexe de surface entre le peroxyde et les oxydes de fer. Cette étape est suivie d'un transfert d'électrons à l'intérieur du complexe, conduisant au radical hydroxyle et Fe^{2+} . Ce complexe se dissocie davantage et, du fait de la forte réactivité du radical, cette dissociation est non réversible. Les espèces réductrices générées dans la réaction Fenton-like vont alors oxyder ou réduire les contaminants dans la phase aqueuse. Dans ce cas, le gradient de concentration augmente et augmente le transfert de masse de la phase sorbée à la phase dissoute.

A la surface des oxydes de fer, le taux moyen de la réaction de peroxyde est considéré comme étant bien inférieur à sa diffusion à travers les films externes ou les pores internes (Eq 6-11) (**lin et Gurol, 1998; Valentine et wang, 1998**) cités par **Chiew et al., (2011)**.



Les principaux avantages de l'application de catalyseurs hétérogènes dans le procédé Fenton sont (Dulova et al., 2011):

- de longues périodes de vie du catalyseur sans avoir besoin de régénération ou de remplacement.
- le pH des milieux traités peut être dans la plage 5-9.

Pour éviter la précipitation du fer dissous, des systèmes hétérogènes ont été utilisés avec des catalyseurs à base de fer pouvant être recyclés, comme par exemple, les minerais de fer (Garrido et al., 2010).

Lin et Gurol (1998) cité par Manaa (2015), supposent qu'aucune dissolution de goethite ne se produit et que toutes les réactions ont lieu à la surface de solide. Par conséquent, la formation des radicaux hydroxyles s'effectue par catalyse hétérogène. Les minerais de fer, utilisés pour la décontamination des eaux usées, peuvent être récupérés et réutilisés, car ils sont pratiquement insolubles dans l'eau).

Étant très répandus dans les sols, les minerais de fer peuvent également être utilisés pour la décontamination in-situ des sols et des eaux souterraines en injectant le H_2O_2 . (Kanel et al., 2004; Yeh et al., 2008).

Parmi les différents types de solides pouvant être utilisés comme catalyseurs hétérogènes, on peut citer le fer en poudre Fe. D'autres peuvent être constitués par du fer dispersé sur différents supports tels que l'alumine, la zéolite, ou des matières carbonées (Garrido et al., 2010).

2.2.4.3.3. Facteurs et paramètres du milieu

➤ Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2

Il représente une source potentielle de radicaux hydroxyles, il réagit très lentement et son utilisation seule dans le traitement des effluents ou sols contaminés contenant une concentration élevée en composés organiques n'est pas intéressante. Les relations stœchiométriques entre les réactifs (principalement H_2O_2 et le catalyseur de fer) et les polluants sont souvent utilisées pour décrire la quantité minimale d'oxydant nécessaire pour un traitement efficace cité par (Chiew et al., 2011).

En termes de formation et de consommation de radicaux libres, il existe trois mécanismes par lesquels H_2O_2 est consommé, à savoir la réaction avec Fe^{2+} , la réaction avec Fe^{3+} et les réactions avec des réducteurs (polluants ou non polluants).

L'utilisation de H_2O_2 dilué dans le traitement Fenton a entraîné une minéralisation incomplète des composés organiques cité par **(Chiew et al., 2011)**.

L'efficacité de l'oxydation Fenton dépend du rapport de l'oxydant H_2O_2 sur le catalyseur de fer. Récemment, un certain nombre d'études ont montré que l'oxydation Fenton est dominante si les rapports molaires $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ sont élevés. La faible concentration de fer dans de tels systèmes catalytiques de Fenton est également connue pour éviter la formation de grandes quantités de boues de fer dans le traitement des eaux souterraines. De plus, la quantité de H_2O_2 requise pour minéraliser et dégrader une concentration donnée de contaminants organiques dans le sol est beaucoup plus grande que dans les systèmes aqueux (homogènes).

Dans le traitement du sol contaminé par l'oxydation Fenton, les radicaux hydroxyles générés par la décomposition du H_2O_2 sont des espèces de courte durée et relativement non spécifiques qui oxydent la plupart des composés organiques alors que les contaminants cibles présentent parfois une réactivité minimale avec les radicaux $\text{OH}\cdot$ cité par **(Chiew et al., 2011)**.

➤ Le fer

Le fer est parmi les métaux de transition susceptibles de catalyser à l'état de trace, la réaction de décomposition de peroxyde d'hydrogène. Plusieurs études ont été orientées vers l'amélioration de la cinétique d'oxydation par l'utilisation de différents modes de catalyse homogène et hétérogène. Le fer présent naturellement dans le sol peut se trouver sous la forme de la goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$), l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ou encore la magnétite (Fe_3O_4). En général, le fer peut être ajouté sous forme de Fe (II) ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), Fe (III) ($\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}^+$, ou Fe (valence zéro).

Les transformations et précipitations du fer dépendent du pH du milieu **(Sifon, 2008)**.

L'activité de l'oxyde de fer utilisé comme catalyseur, dépend de ses caractéristiques telles que la cristallinité, la teneur en fer et / ou le système d'oxydation du fer selon **Matta et al., (2007)**.

➤ La Température

Peu de travaux ont été menés afin d'évaluer l'influence de la température sur la réaction de Fenton. Toutefois, l'absence d'influence de ce paramètre a été notée lors de l'oxydation de l'acide p-hydroxybenzoïque (gamme de 11 à 41 °C). Ceci peut s'expliquer par le fait que l'étape d'initiation du mécanisme radicalaire ne nécessite qu'une faible énergie d'activation. L'effet de température sur la vitesse de production des radicaux hydroxyles n'est pas significatif selon **Merouani (2011)**.

➤ Mode d'ajout des réactifs

En pratique, il est souvent préférable d'ajouter la solution d'ions ferreux en milieu réactionnel avant celle du peroxyde d'hydrogène. Toutefois, l'ajout de peroxyde d'hydrogène doit se faire assez rapidement, sinon on peut observer une auto- oxydation partielle du fer (II) en présence d'oxygène dissous. L'ajout du peroxyde d'hydrogène se fait le plus souvent en une seule fois, au début de la réaction. Il peut être avantageux dans certains cas de faire plusieurs ajouts à des temps différents, afin de limiter l'excès du peroxyde d'hydrogène dans la solution et dans la consommation en HO[•] qui pourrait en découler. Il est aussi possible de faire un ajout en continu dans le temps, en ajoutant lentement et progressivement une petite quantité connue à la solution contenant un excès de fer ferreux et de substrat sous agitation vigoureuse, afin de minimiser les réactions compétitives (Sifon, 2008).

➤ Effet de pH

L'efficacité de la dégradation est conditionnée par le pH de la solution, la réaction de Fenton a généralement lieu en milieu acide pour prévenir la précipitation des sels de fer (particulièrement les sels ferriques) en hydroxydes correspondants. A pH acide le fer ferreux est essentiellement présent sous la forme de l'ion Fe²⁺ libre, la dégradation optimale est obtenue à pH = 3. A ce pH, peu d'intermédiaires sont formés et ils sont rapidement dégradés. À pH = 4, les composés parents et les intermédiaires sont lentement dégradés (Merouani, 2011). Vers des pH proches, égaux à la neutralité ou supérieurs à 8, le fer ferreux précipite sous forme de Fe(OH)₂ (Merouani, 2011).

En présence d'agents chélates, le pH a tendance de diminuer en favorisant la stabilisation du peroxyde d'hydrogène (qui est typiquement stabilisé à pH acide). Dans le cas de l'Ethylène diamine tétra acétate EDTA, le complexe EDTA-fer est très stable même dans l'environnement naturel du pH du sol et ce grâce à sa structure cyclique intrinsèquement forte à cinq éléments. Ce qui met en évidence l'absence du pouvoir tampon de l'EDTA dans le traitement Fenton (Nam et al., 2001). En général, l'EDTA est le seul agent chélate qui n'a produit aucune réduction pertinente de la décomposition du peroxyde d'hydrogène (Sun et Pignatello, 2008).

2.2.4.3.4. Applications des procédés de Fenton

Kawahara et al., (1996) cité par Venny et al., (2012), ont étudié la faisabilité d'élimination des HAP du sol en système homogène par traitement Fenton à pH neutre, des échantillons de sol de 10 g ont été mélangés avec 30 ml d'eau distillée. Un volume de 20 ml de peroxyde d'hydrogène est catalysé par 8,8mM de Fe²⁺. Un rendement maximal de 93 % est observé après 24 heures de traitement.

Le procédé Fenton réalisé par Flotrron et al., (2005) sur un sol contaminé par les HAP met en évidence un taux de dégradation de 88,6% pour une concentration initial en peroxyde d'hydrogène de 4,9M. Par ailleurs, dans le cas du même traitement sur des boues et des sédiments, les rendements d'élimination sont de 38 à 67% et de 97 à 99% respectivement.

Ces résultats montrent que l'oxydation est plus lente dans un mélange que dans un composé simple, et l'efficacité de traitement dépend de la matrice de sol et de la disponibilité des HAP.

Une étude de traitement par Fenton a été réalisée par **Watts (1999)** sur un sol contaminé par le diesel, dans une gamme de pH de 7 à 9. La concentration initiale en peroxyde d'hydrogène était de 1,5M. Un rendement d'élimination maximal de 99% est observé au bout de 90 heures cité par **Venny et al., (2012)**.

Dans le traitement Fenton-like sur un sol pollué par des HAP, avec une concentration initiale de 5M en peroxyde d'hydrogène catalysé par la goethite (34g/kg), **Kanel et al., (2002)**, ont remarqué une dégradation de 89% après 3 heures de traitement cité par **Venny et al., (2012)**.

Quiroga et al., (2009), ont étudié au laboratoire, l'efficacité d'un procédé Fenton sur un sol pollué par des PCB. Les résultats mettent en évidence un taux d'élimination de 53% après une demi-heure de traitement, 94% après 24 heures et 98 % au bout de 72 heures cité par **Venny et al., (2012)**.

CHAPITRE 3 :

Matériel et méthodes

Ce chapitre est consacré à la description du matériel et des méthodes utilisées pour la détermination des paramètres de suivi du traitement du sol pollué par les hydrocarbures pétroliers ainsi que les méthodes d'analyse utilisées pour la caractérisation du sol à traiter.

Microsomes

Les essais sont réalisés, à l'échelle de microcosmes dans des Erlenmeyer d'une capacité de 250ml, contenant 150g de sol à traiter. Ces réacteurs sont fermés et recouverts de papier aluminium pour éviter tout contact avec la lumière et par conséquent la photo-oxydation. Après introduction de tous les réactifs pour le traitement du sol par oxydation chimique, les réacteurs sont disposés sur un agitateur (WiseShake SHO-2D) durant 3 jours pour assurer une meilleure homogénéisation du mélange réactionnel. Des prélèvements sont effectués tous les 24 heures pour le suivi des paramètres de pH, des hydrocarbures pétroliers totaux (TPH) et du peroxyde d'hydrogène H₂O₂.

Etude du sol

Le sol étudié provient d'un prélèvement effectué en 2012 à l'école nationale polytechnique d'Alger, selon la norme AFNOR X31-100 à une profondeur de 0-20cm. Le sol a été séché à l'air libre puis tamisé à travers un tamis de 0.8mm d'ouverture puis homogénéisé par la méthode des quartiers. Le sol tamisé a été pollué en 2013 par du gasoil âgé au niveau du Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement (LSTE) du département Génie de l'Environnement. Le sol a été conservé à une température de 4°C jusqu'à son utilisation.

3.1. Caractéristiques physico-chimiques du sol

Le sol prélevé est préalablement caractérisé par différentes méthodes et appareils selon l'objectif visé.

3.1.1. Analyse granulométrique

La répartition selon la taille des particules du sol est obtenue par analyse granulométrique par la méthode du tamisage et sédimentométrie (**Annexe 1**).

Le tamisage 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, l'opération est effectuée selon la norme DIN ISO 3310-1.

La sédimentométrie représente un essai géotechnique qui complète l'analyse granulométrique par tamisage, elle s'applique à des diamètres de particules inférieurs à 80µm. La méthode se base sur la loi de Stokes qui exprime la vitesse moyenne de sédimentation d'une particule sphérique dans un liquide visqueux en fonction du diamètre de cette particule.

Le mode opératoire selon la norme NF P94-056 consiste à prendre environ 40g de fraction de sol séchée pendant 24h, la mélanger à 10g d'hexamétaphosphate de sodium (agent dispersant) et ajouter 100ml d'eau déminéralisée. Laisser reposer pendant 24h, puis soumettre le mélange à une agitation à vitesse constante dans un malaxeur pendant 3 minutes. La suspension est ensuite placée dans l'éprouvette, ajuster le remplissage avec l'eau à 1000ml. Homogénéiser la suspension à l'aide d'un agitateur manuel, et enfin, très délicatement plonger le densimètre et procéder à la lecture à 2h, 4h, 24h. Ces valeurs lues sur le densimètre permettent de déterminer les pourcentages pondéraux des particules inférieures à un diamètre considéré (Aubin, 2005).

3.1.2. pH

Le pH du sol est déterminé selon la norme (NF ISO 10 390) comme suit : 5g de sol sont mélangés avec 50 ml d'eau distillée. Après quelques minutes d'agitation, le mélange doit décanter pendant 2 heures. La lecture est effectuée à l'aide d'un pH-mètre.

3.1.3. 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 :

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

Avec :

m_0 : masse de la prise d'essai avant séchage (g); m_1 :
masse de la prise d'essai après séchage (g); Hu : taux
d'humidité (%).

3.1.4. 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 :

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

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 (%) ;

La valeur du carbone organique peut se déduire directement de celle de la matière organique dans le cas d'un sol agricole et non pollué selon la formule :

$$CO = 0,58 \times MO$$

3.1.5. 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 creuset et mis dans l'étuve à 105°C pendant une heure, pour ensuite être introduit dans un four à 550°C pendant 20 minutes.

La matière organique totale est égale à:

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

Avec :

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

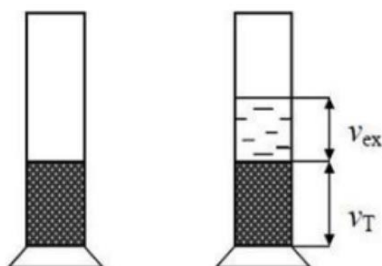
m_2 : masse de la prise d'essai après séchage à l'étuve (g);

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

Matière organique en pourcentage (%).

3.1.6. 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:

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

Et le volume total du solide immergé est:

$$V_T = V_s + V_p$$

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:

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

$$\text{Avec: } V_p = \frac{m_T - m_s - m_{ex}}{\rho_{eau}}$$

et

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

3.1.7. Dosage du Fer

L'extraction du fer de la matrice du sol s'effectue à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure de 250 W, munie d'un réflecteur et entourée d'un cylindre de papier blanc fort, est disposée au-dessus de quatre cristallisoirs en pyrex de 8 cm de diamètre disposés aux sommets d'un carré. Le sol à étudier est placé, avec la liqueur de Tamm, dans le cristallisoir et bien étalé dans le fond de celui-ci. La hauteur de la base de la lampe au-dessus du niveau du liquide est de 5,5 cm.

Le mode opératoire consiste à passer 500 mg de sol au tamis de 2 mm et les placer dans le cristallisoir. 100 ml de réactifs de Tamm (12,61 g d'acide oxalique ; 24,9 g d'oxalate d'ammonium, eau distillée) sont ajoutés à l'aide d'un jaugeur automatique ; agiter doucement de manière à ce que le sol soit bien étalé au fond du récipient. Mettre la lampe en marche (il faut chauffer celle-ci un quart d'heure avant le début des opérations). Laisser les échantillons exposés aux ultraviolets pendant deux heures.

La lampe est alors éteinte, les cristallisoirs sortis et on transvase quantitativement leur contenu dans une fiole de 200 ml. On ajuste avec de l'eau distillée après refroidissement et on prélève 100 ml qu'on centrifuge pendant 5 mn à 3000 tr/mn. Le liquide clair ainsi obtenu est placé dans une fiole de plastique. Il servira au dosage des éléments en solution (Segalen et Ichtertz, 1970).

Dans notre cas, le dosage du fer a été effectué par spectrophotométrie d'absorption atomique au niveau du centre nucléaire de DRARIA (CDRND) suivant la méthode OIV-MA-BS-31 à l'aide d'une flamme air acétylène oxydante, en utilisant une lampe à cathode creuse au fer, à la longueur d'onde de 248,3 nm (Annexe 2).

3.1.8. 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 « hoc » 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 qui est égale à :

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

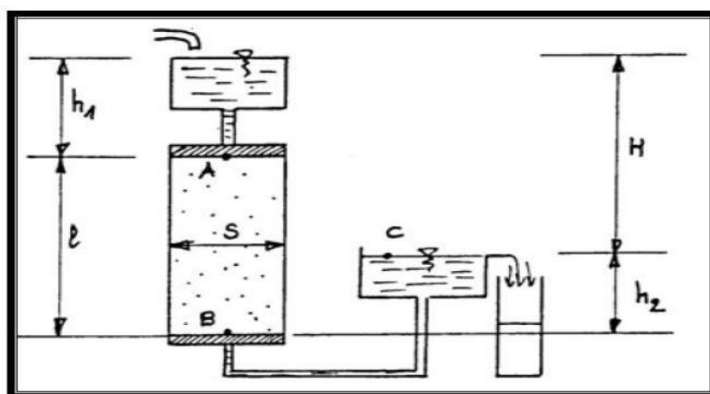


Figure 2 : Schéma de principe d'un perméamètre à charge constante.

3.1.9. Nutriments

Les méthodes de dosage des nutriments sont effectuées après leur extraction de la matrice du sol en mélangeant (Annexe 3).

3.1.9.1. 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 $\lambda = 537 \text{ nm}$ (**Annexe 3**).

3.1.9.2. 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) par dosage colorimétrique à la longueur d'onde $\lambda = 440$ (**Annexe 3**).

3.1.9.3. Azote ammoniacal

Selon la norme (NF 90-015), l'azote ammoniacal est dosé par le réactif de Nessler par colorimétrie à la longueur d'onde $\lambda = 420 \text{ nm}$. En présence d'hydroxyde de potassium ou de sodium, il se produit une réaction entre les ions NH_4^+ et le réactif de Nessler (iodo-mercure de potassium alcalin) avec formation d'un composé de coloration variant du rouge au brun. 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 3**).

3.1.10. 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 $\lambda = 800 \text{ nm}$ (**Annexe 3**).

3.2. 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 (firme BuchiRotavapor R II) (**Annexe 4**).

La mesure des TPH se fait après évaporation à l'aide d'un rotavapeur de la solution extraite par l'ultrason par la méthode du bilavage. Les ballons sont pesés avant et après évaporation, le résidu trouvé est la quantité en gramme des TPH contenus dans les 2g de sol.

3.3. Peroxyde d'hydrogène

Le dosage du peroxyde d'hydrogène est effectué par iodométrie, le H₂O₂ oxyde les ions iodures en iode en présence d'un catalyseur (acide) et le molybdate. La limite de détection est de 0.025mM (**Annexe 5**).

Les réactions mise en jeux sont :



CHAPITRE 4 :

Résultats et discussions

Dans le domaine de la remédiation des sols et sites contaminés par les hydrocarbures, plusieurs techniques de traitement sont utilisées. Parmi elles, la bioremédiation est très attrayante dans la mesure où elle s'intègre dans le cadre du développement durable (processus écologique) mais également au vu des coûts générés, de la simplicité de mise en place, ... Toutefois, elle nécessite des durées de traitement assez longues et a ses limites dans le cas de fortes contaminations et/ou de polluants persistants en raison de la toxicité pour les micro-organismes.

Aussi, Les techniques d'oxydation chimique permettent d'éliminer efficacement une vaste gamme de contaminants et peuvent également être couplées à la bioremédiation pour le prétraitement des contaminants persistants. Les traitements Fenton, procédés d'oxydation avancée, améliorent le taux d'élimination des composés organiques et génèrent des cinétiques plus rapides et des taux de dégradation plus importants. Cela améliore le processus de biodégradation, augmente le taux d'élimination, réduit le temps de traitement et, par conséquent, réduit le coût.

Aussi, dans le cadre de la remédiation d'un sol pollué par une ancienne pollution artificielle (31g de gasoil/Kg de sol sec), nous proposons un traitement Fenton sans modification de pH où le sol n'a pas à être réduit à des conditions acides et de fait maintenir de bonnes conditions environnementales pour une éventuelle biodégradation.

Dans une première partie, nous déterminerons la dose optimale en peroxyde d'hydrogène qui accélère la production de radicaux hydroxyles pour la décomposition d'hydrocarbures pétroliers par oxydation Fenton sans ajustement de pH. Le peroxyde d'hydrogène est catalysé par le fer endogène présent dans le sol en variant le rapport molaire H_2O_2 /fer de 10/1 à 15/1 en référence aux travaux de **Valderrama et al., (2009)** et **Ouriache, (2016)**.

En effet, **Valderrama et al., (2009)** mettent en évidence des rapports molaires optimums H_2O_2 /fer de 10/1 et 20/1 dans le cas de l'élimination de benzopyrène.

Dans une deuxième partie, nous procédons à un traitement du sol par oxydation Fenton-like en maintenant la teneur en peroxyde d'hydrogène constante et égale à la valeur préalablement optimisée. L'oxydant est catalysé dans ce cas par le fer en poudre et un agent chélate (AC) (pour minimiser la précipitation du Fe^{3+} dans les conditions de pH neutre et maximiser la réaction fenton). L'agent chélate choisi est l'Éthylène diamine tétra acétate (EDTA).

Selon **Rastogiet et al., (2009)** cité par **Venny et al., (2012)**, L'EDTA a montré l'efficacité d'élimination la plus élevée des HAP parmi les CA organiques testés (le citrate de sodium, l'acide oxalique, l'acide gallique...). Cela pourrait être lié à la structure cyclique intrinsèquement forte à cinq éléments dans le complexe EDTA-fer qui est très stable dans le domaine de pH naturel du sol. Les doses optimales de fer et de l'agent chélate sont déterminées en variant le rapport molaire H_2O_2 /fer/EDTA de 15/2/2 à 15/8/8 suivant un rapport fer/EDTA équimolaire en référence aux travaux de **Lu et al., (2010)**.

Les essais sont réalisés à l'échelle de microcosmes avec 150g de sol stérile d'une teneur en humidité de 30% à la température ambiante pendant 72 heures. Le suivi de l'évolution des teneurs résiduelles en hydrocarbures totaux et des taux de dégradation permettra d'optimiser les conditions de l'oxydation Fenton-like dans le cas du sol étudié.

Les rendements d'élimination des hydrocarbures dans chaque cas sont déterminés à partir de la relation suivante :

$$\text{Enlèvement des hydrocarbures}(\%) = \frac{([\text{TPH}]_0 - [\text{TPH}]_f)}{[\text{TPH}]_0}$$

Où:

[TPH]₀: concentration initiale des hydrocarbures (g/kg);

[TPH]_f: concentration des hydrocarbures à l'instant t(g/kg).

En vue d'étudier l'enlèvement de la pollution associé au traitement chimique, le sol est au préalable stérilisé (système abiotique) à l'aide du biocide HgCl₂ à 4%. **Nam et al., (2011)** cité par **Belhachemi (2016)**, préconisent pour l'inhibition de toute activité bactérienne, l'adjonction de de HgCl₂ à raison de 2% de HgCl₂.

Le suivi de la dépollution du sol contaminé est effectué à partir des mesures de divers paramètres tels que les hydrocarbures totaux (TPH), le pH et la quantité de peroxyde d'hydrogène résiduelle.

4.1. Caractéristiques Physico-chimiques du sol

Avant d'entamer le traitement nous avons déterminé les caractéristiques du sol. En effet, cette étape est primordiale puisqu'elle nous donne une idée sur les différentes possibilités de traitement.

Tableau 4-1 : Caractéristiques physico-chimiques du sol.

pH	7,21
Humidité	3,17
MO (%)	6,12
CO (%)	2,08
NO₂⁻ (g/g)	0,98 × 10 ⁻⁶
NO₃⁻² (g/g)	1,020 × 10 ⁻⁴
NH₄⁺ (g/g)	0,600 × 10 ⁻⁶
Argile (%)	15.11
Limon (%)	28.89
Sable (%)	56.0
Texture	Limono-sableuse
Porosité	0.41
Perméabilité	5.56 × 10 ⁻⁵
D₁₀ (µm)	15
D₆₀ (µm)	160
Coefficient d'uniformité (D₆₀/D₁₀)	10.66
Masse volumique g/cm³	1.61
Fer (%)	1.68

Les résultats de l'analyse granulométrique par tamisage et sédimentométrie mettent en évidence une texture limono-sableuse en référence au triangle textural des sols (**Usda, 1999**). La texture d'un sol influence de nombreuses propriétés du sol dont la porosité, la perméabilité mais également la teneur en eau. Elle influe les capacités de rétention et d'adsorption des contaminants.

Le coefficient d'uniformité (Cu), supérieur à 2, met en évidence un sol hétérogène à granulométrie étalée qui affecte l'homogénéité des échantillons prélevés et influence les résultats de mesure des paramètres étudiés.

Les résultats de mesure du coefficient de perméabilité corroborent la texture limono-sableuse du sol étudié. En effet, il est établi que les sables fins, les limons, les mélanges de sable, limon et argile présentent des coefficients de perméabilité compris entre 10^{-8} m/s et 10^5 m/s (**Robert, 1996**).

Le pH du sol est légèrement alcalin et est par conséquent favorable à la croissance de microorganismes qui pourraient interférer avec la réaction d'oxydation chimique du substrat carboné.

Les sols contiennent des taux de matières organiques, généralement compris entre 0.5 et 10% (**Brusseau, 1989**) cité par **Abri (2013)**. La teneur en matière organique du sol peut être associée aux organismes vivants, aux débris d'origine végétale et animale, aux substances humiques, ...etc. Elle peut être également d'origine anthropique (pesticides, engrais, hydrocarbures, ...). Par ailleurs, la détermination du carbone organique total COT nous permet d'évaluer la quantité de matière organique présente dans des échantillons de sols. Elle est calculée en multipliant la teneur en carbone par un coefficient de 1,72 dans le cas des sols agricoles (**Abri, 2013**).

Dans notre cas, la teneur en matière organique du sol étudié est élevée. Elle est essentiellement d'origine anthropique du fait d'une ancienne pollution artificielle par du gasoil.

4.2.Traitement Fenton

150g de sol stérile sont introduits dans les différents systèmes (A, B, C, D, E, F) de capacité de 250ml (tableau 4-2). Les teneurs en peroxyde d'hydrogène sont introduits suivant différents rapports molaires H_2O_2/Fe de 10/1 à 15/1 pour une teneur initiale en fer endogène de 16,8 g/kg de sol sec. Le sol est agité durant toute la période de traitement de 72 heures. Des prélèvements sont effectués toutes les 24h pour le suivi de pH, des hydrocarbures pétroliers totaux TPH et de la quantité de H_2O_2 résiduelle.

Tous les systèmes sont recouverts avec du papier aluminium pour éviter les effets de la photo-oxydation.

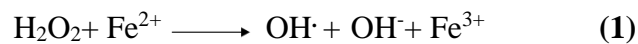
Tableau 4-2 : Conditions opératoires et paramètres de mesure pour les différents systèmes.

Réaction	Systèmes	Conditions	Paramètres de mesure
Oxydation Fenton à pH Neuter	A : 10/1	Sol 150g + Eau + Peroxyde d'hydrogène Humidité du sol 30% $Hgcl_2$ 4% Agitation 150 tours/ min Température ambiante Obscurité Durée de traitement 72h	pH TPH H_2O_2
	B : 11/1		
	C : 12/1		
	D : 13/1		
	E : 14/1		
	F : 15/1		

4.2.1. pH

Les résultats de mesure du pH dans les différents systèmes sont illustrés dans la figure 3. L'addition de peroxyde H_2O_2 n'affecte pas le pH initial du sol égal à 7,2. La réaction d'oxydation Fenton s'accompagne d'une légère augmentation de pH pour tous les systèmes indépendamment de la dose de peroxyde.

Ceci est courant et est dû d'une part, à la libération de l'ion hydroxyde au cours de la réaction de Fenton (Eq1) et d'autre part, probablement aux produits de dégradation des hydrocarbures présents dans le sol.



Selon **Sherwood et Cassidy, (2014)**, tous les scénarios de traitement Fenton des hydrocarbures pétroliers ont montré une légère et temporaire augmentation du pH.

Ces résultats sont différents comparés à ceux en général observés dans le cas de l'oxydation Fenton classique, pour la remédiation du sol et dans lequel le pH du sol diminue de façon significative, du fait de l'ajout de l'acide H_2SO_4 et la génération d'espèces acides.

Dans tous les cas, le pH reste compris dans l'intervalle 7,2 - 7,9 favorable à une activité microbienne dans l'éventualité d'un traitement combiné d'oxydations chimique et biologique conjointes.

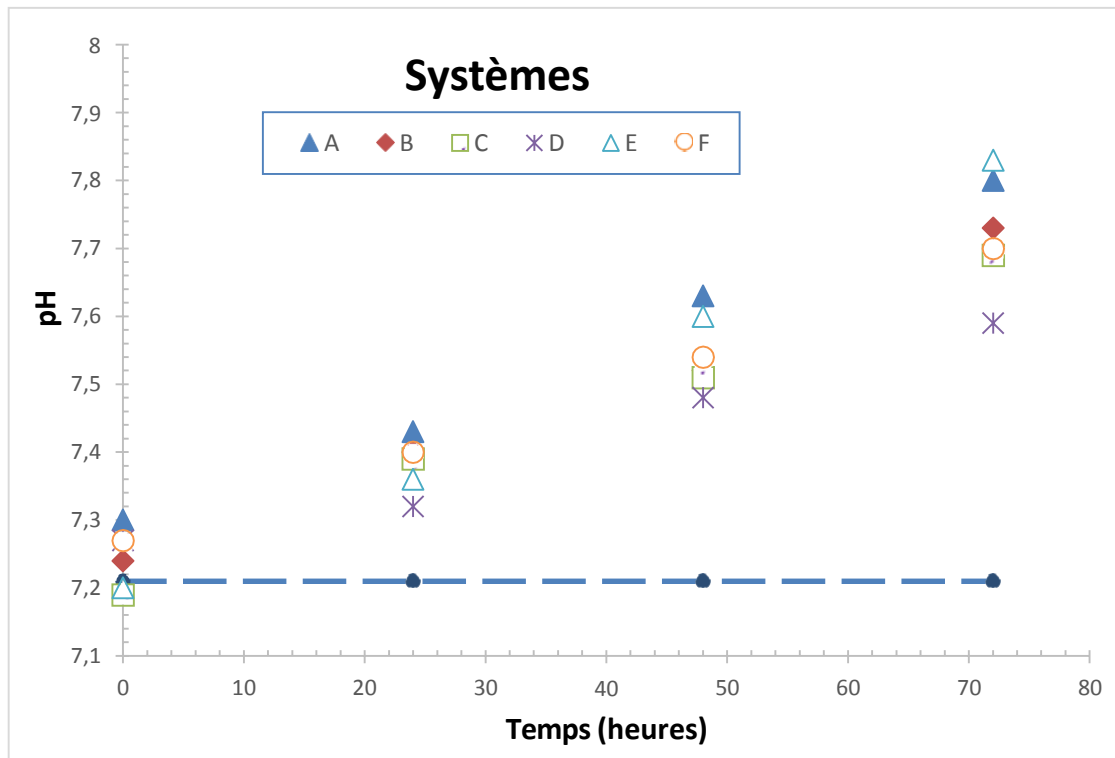


Figure 3 : Évolution temporelle du pH pour les différents systèmes étudiés.

Pardo et al., (2014) observant également dans le cas de traitement d'un sol contaminé par un mélange de 20% de biodiesel et de 80% de diesel par procédé Fenton, que le pH est à peine influencé par la concentration en oxydant. Une légère augmentation du pH a été remarquée à la fin de la réaction.

4.2.2. Hydrocarbures résiduels

Le suivi de l'abattement de la pollution à partir de la détermination des hydrocarbures totaux (TPH) résiduels dans le temps pour les différents systèmes est reporté sur la figure 4.

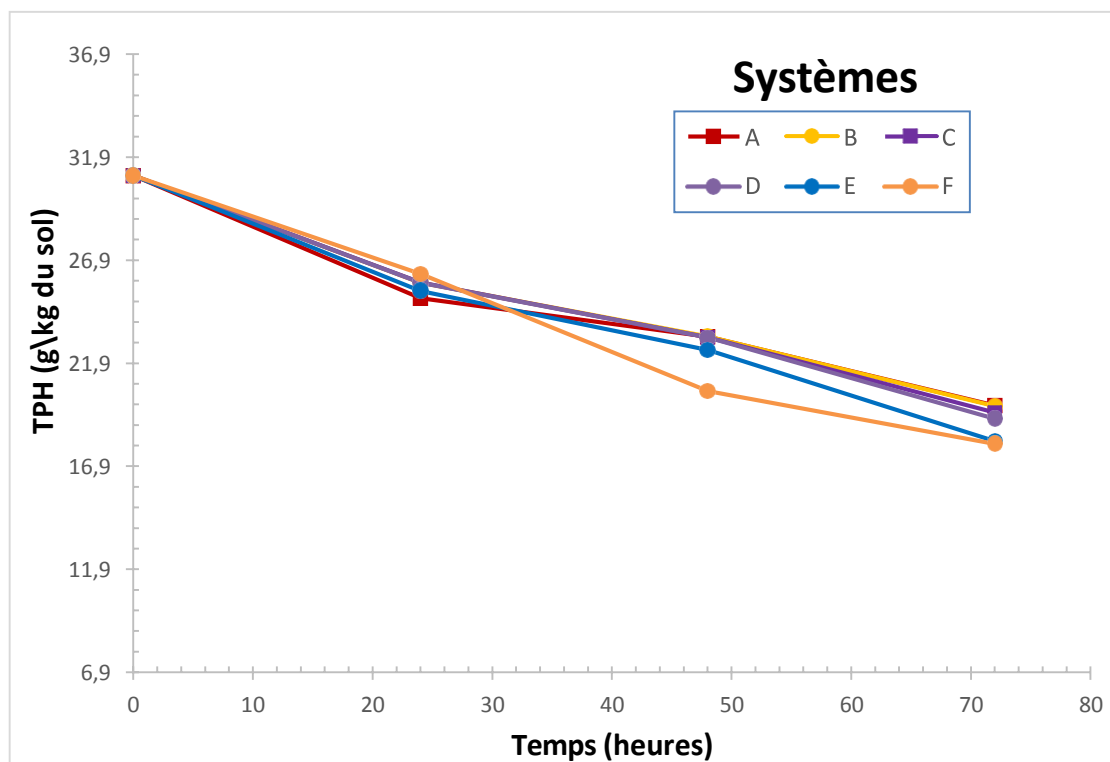


Figure 4 : Évolution temporelle des TPH pour les différents systèmes.

Les teneurs en hydrocarbures pétroliers totaux diminuent de façon significative avec l'ajout de l'oxydant au cours du temps dans les systèmes A, B, C, D, E et F. Cet abattement est d'autant plus important que la quantité de peroxyde d'hydrogène est élevée.

Au-delà de 24 heures, cet abattement se poursuit mais de façon moindre pour l'ensemble des rapports (10/1, 11/1, 12/1, 13/1 et 14/1) à l'exception du rapport 15/1.

Pour ce dernier, la cinétique de dégradation des hydrocarbures du sol semble plus rapide les premières 48 heures pour ensuite diminuer graduellement. Après 72 heures de traitement, les teneurs résiduelles des TPH se situent entre 18 et 21g/kg de sol. Les résultats de mesure des TPH mettent en évidence que la réaction de Fenton a bien eu lieu et que le peroxyde d'hydrogène a été catalysé par le fer endogène dans un domaine de pH compris entre 7 et 8.

Certains travaux ont déjà montré que les minéraux de fer naturellement présents dans le sol comme le magnétite, le goethite et l'hématite montrent des activités catalytiques très différentes en raison de la surface ou de la valence du fer dans des conditions de pH allant de 4 à 9 (**Kwan et al., 2003**).

Selon **Tyre et al., (1991)**; **kong et al., (1998)**; **Watts et al., (1999)** cités par **Xiao (2009)**, les formes de fer présentes dans le sol peuvent posséder des propriétés catalytiques dans la dégradation des contaminants tels les pentachlorophenols, l'hexadécane, la trifluraline, la dieldrine, et le diesel.

Selon **Lin et Gurol (1998)**; **Kwan et Voelker (2004)** cités par **Xiao (2009)**, la réaction de Fenton peut être attribuée à la génération des radicaux OH[•] par décomposition du peroxyde

d'hydrogène H_2O_2 sur les sites actifs de surface des particules d'oxydes de fer. Les radicaux hydroxyles libérés oxydent de manière non-spécifique les composés organiques.

Par ailleurs, **Edelahi (2004)**, observe une augmentation de taux d'abattement du pesticide diuron par le procédé Fenton avec l'augmentation de la concentration de l'oxydant.

De la même façon, **Pardo et al., (2014)**, notent dans le cas de traitement d'un sol contaminé par un mélange de biodiesel et de diesel par procédé Fenton sans modification de pH, que l'augmentation de la dose de peroxyde d'hydrogène du simple au double améliore le rendement d'élimination des TPH.

La figure 5 représente les rendements d'enlèvement des hydrocarbures au cours du temps pour les différentes doses d'oxydant utilisées.

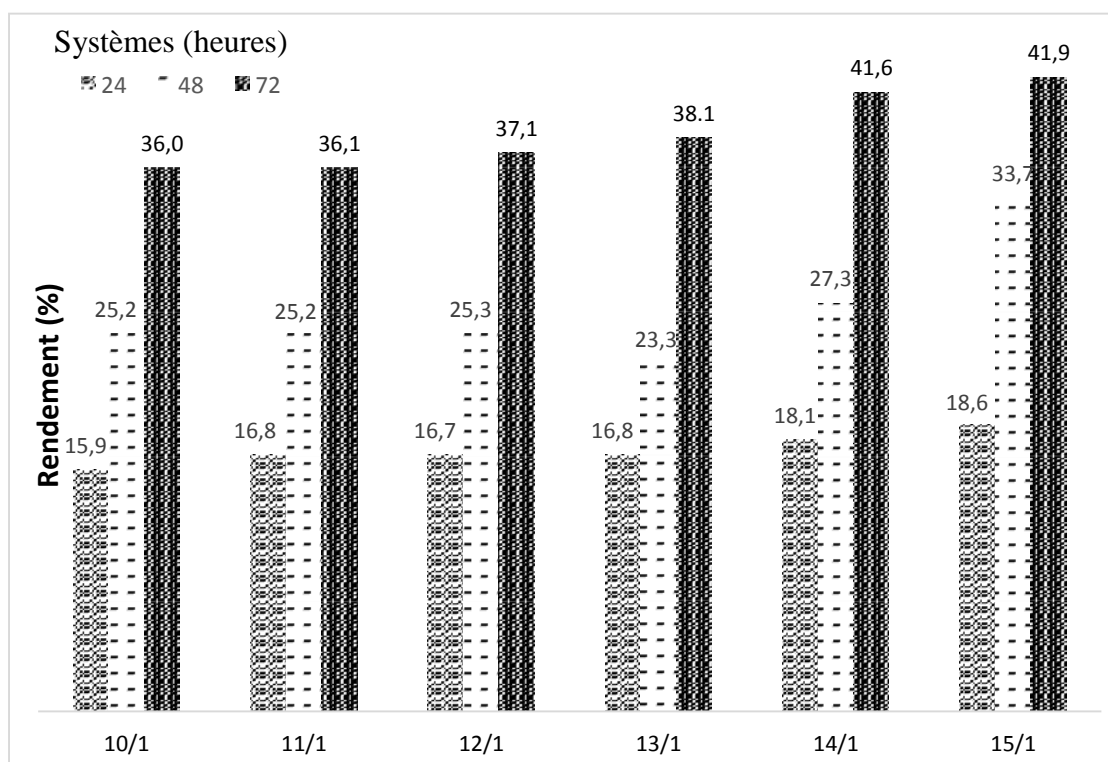


Figure 5 : Taux d'enlèvement des TPH pour les différents systèmes.

Dans les premières 24 heures, les taux de dégradation sont similaires pour l'ensemble des systèmes à l'exception des rapports 14/1 et 15/1.

Après 72h de traitement, les taux d'élimination des TPH se situent entre 36% et 42%. Les meilleurs rendements de 41,6 et 41,9%, sont obtenus pour les rapports optimums de 14/1 et 15/1 respectivement.

L'ajout de faible quantité de peroxyde (2,2 % w/w H_2O_2) pour un rapport molaire de H_2O_2/Fe^{2+} de 10/1 a permis un taux de dégradation des HAP supérieur à 99% dans une courte période de 3 h (**Yap et al., 2011**).

Valderrama et al., (2009), enregistrent, en variant le rapport molaire H_2O_2 /Fer de 10/1 à 60/1, un taux d'élimination optimal de 62% pour les rapports 10/1 et 20/1 dans le cas d'un sol pollué par du benzopyrène (2mg/Kg).

Pongcharoen et al., (2012), observent lors du traitement d'un sol pollué par des hydrocarbures pétroliers par oxydation Fenton-like, un maximum de dégradation (90%) pour un rapport H_2O_2/Fe^{3+} de 200/1.

Par ailleurs, **Pardo et al., (2014)**, observent des taux d'élimination des TPH par oxydation Fenton comprises entre 69 et 75% et entre 33% et 47% dans le cas d'un sol contaminé par un mélange de diesel et de biodiesel avec des teneurs respectives à 1 et 10g/kg.

4.2.3. Peroxyde d'hydrogène

La détermination de la teneur résiduelle en H_2O_2 dans le temps pour les différents systèmes par dosage iodométrique nous a permis d'obtenir les résultats illustrés sur les figures 6.

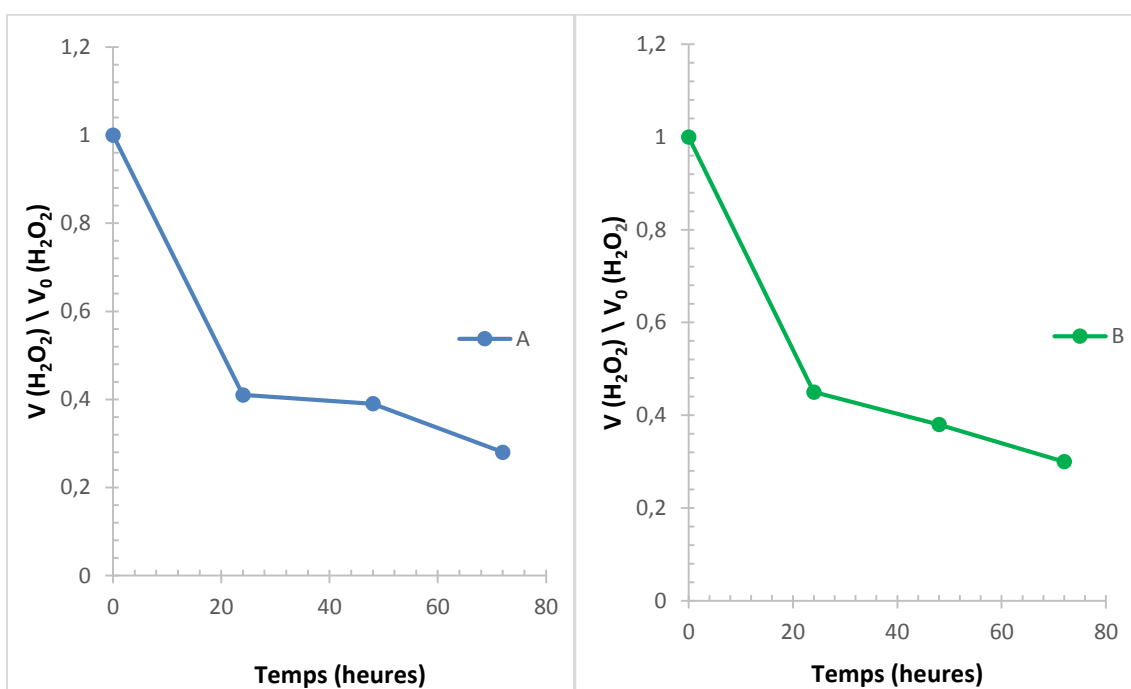


Figure 6 A et B : Evolution du taux de peroxyde d'hydrogène résiduel dans les différents systèmes.

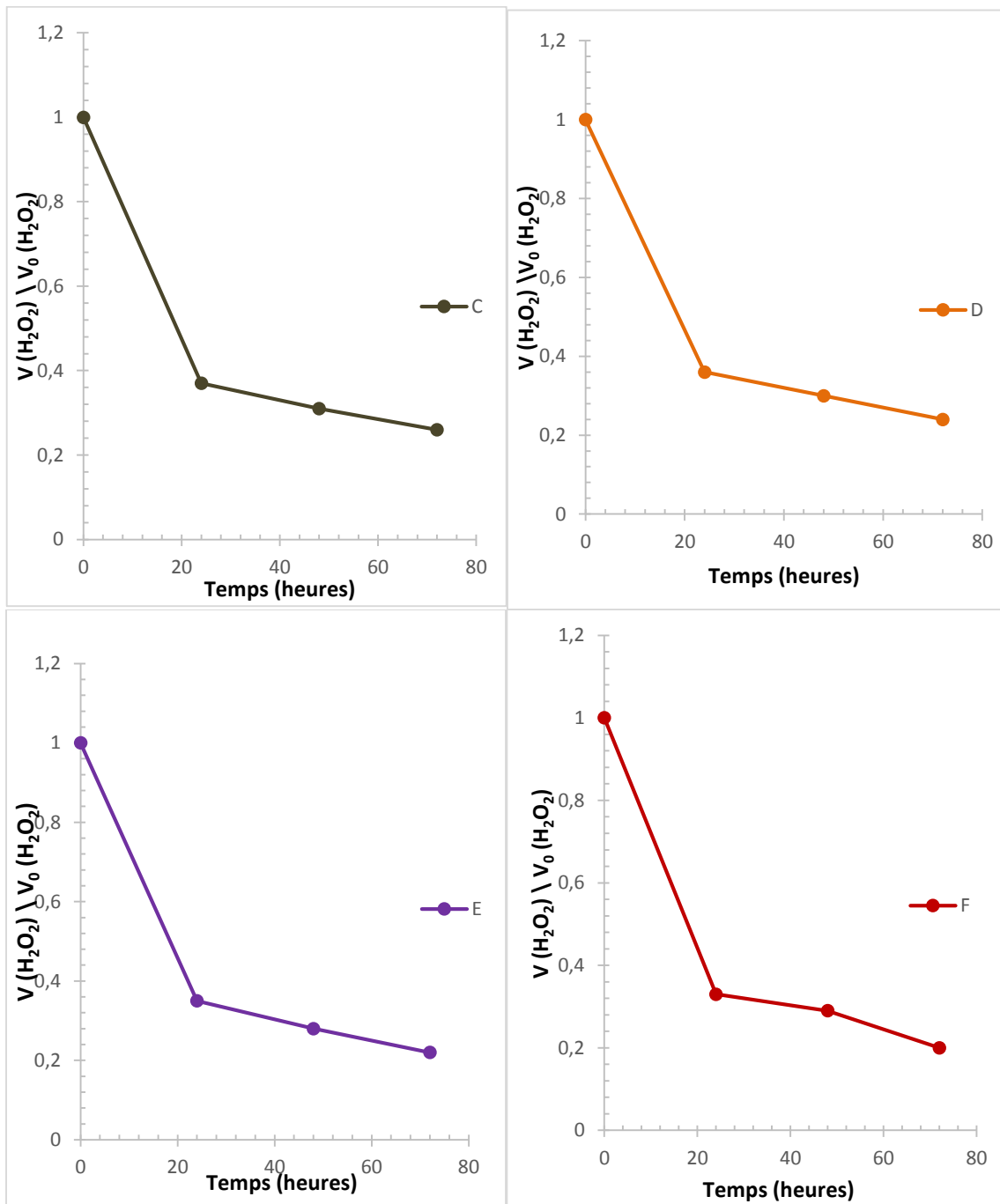


Figure 6 C, D, E et F : Evolution du taux de peroxyde d'hydrogène résiduel dans les différents systèmes.

La quantité de peroxyde d'hydrogène diminue de façon significative et similaire durant les premières 24 heures et ce pour les différents systèmes. La diminution se poursuit ensuite graduellement.

Pour tous les essais et après 72 heures de traitement, le volume de peroxyde d'hydrogène résiduel se situe entre 1,3 et 1,4ml pour un volume initial de 4,6 à 6,9 ml (correspondant à une concentration initiale de 0,030 à 0,045 mol/Kg de sol respectivement).

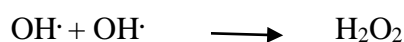
Il ressort clairement pour l'ensemble des essais, une consommation importante du peroxyde d'hydrogène. Toutefois, et au vu des rendements de dégradation des TPH, l'efficacité de la catalyse du peroxyde d'hydrogène par le fer minéral du sol et la génération des radicaux hydroxyles et autres, responsables de l'oxydation des hydrocarbures du sol, diffèrent.

Par ailleurs, la probabilité de réactions du peroxyde d'hydrogène avec des réducteurs autres que les hydrocarbures pourrait être à l'origine de la génération de radicaux libres, notamment au-delà de 24 heures où les taux de dégradation des TPH augmentent considérablement.

Pongcharoen et al., (2012), adoptent lors du traitement d'un sol pollué par des hydrocarbures pétroliers par oxydation Fenton-like, des rapports molaires H_2O_2/Fe^{3+} de 50/1 à 400/1 avec un volume initial de peroxyde d'hydrogène de 0,1ml. Le peroxyde d'hydrogène dans ce cas est catalysé par $Fe_2(SO_4)_3$.

Dans le procédé de Fenton-like réalisé par **Lu et al., (2010)** sur un sol pollué par des produits pétroliers, ils ont constaté une diminution en polluants de 14800 à 2300 mg/Kg pour un rapport molaire H_2O_2/Fer de 200/1 à une concentration de 2,45 mol/kg de sol en peroxyde d'hydrogène.

En général, il existe trois mécanismes par lesquels le H_2O_2 est consommé, à savoir la réaction avec les ions ferreux ou ferriques présents en surface, les réactions avec des réducteurs polluants ou non polluants pour générer des radicaux libres, mais aussi le recyclage de H_2O_2 par réaction entre radicaux (**Venny et al., 2012**):



Quan et al., (2003), ont observé que la concentration de H_2O_2 utilisée dans l'assainissement des sols dépend également de l'hydrophobicité des contaminants. Les composés hautement hydrophobes nécessitent généralement une forte concentration de H_2O_2 , tandis que des composés plus solubles peuvent être dégradés avec des concentrations de H_2O_2 relativement plus faibles (**Dalla et al., 2006**).

4.3. Traitement Fenton-like

Dans un souci d'améliorer les rendements d'élimination des hydrocarbures du sol, nous avons adopté un traitement Fenton-like modifié (MF) en utilisant le fer en poudre et un agent chélate, l'EDTA. Nous essayerons de déterminer la dose optimale de fer en poudre et de l'agent chélate (CA). Plusieurs études indiquent que l'oxydation des hydrocarbures par Fenton-like à pH neutre est optimale pour des rapports équimolaires Fer/CA (**Lu et al., 2010**).

150g de sol pollué humidifié et stérilisé sont introduits dans les différents systèmes (A, B, C, D, E, F) de capacité de 250ml. Le fer en poudre (zéro valent) et l'EDTA en poudre sont ensuite mélangés au sol. Enfin, le peroxyde d'hydrogène est introduit pour entamer la réaction d'oxydation, suivant le rapport molaire préalablement optimisé H_2O_2 /fer de 15/1, dans les différents systèmes. Les rapports molaires H_2O_2 /Fe/EDTA étudiés sont consignés dans le tableau 4-3.

Le sol est agité durant toute la période de traitement de 72 heures. Des prélèvements sont effectués toutes les 24 heures pour le suivi de pH, des TPH et de la quantité de H_2O_2 résiduelle.

Tous les systèmes sont recouverts avec du papier aluminium pour éviter les effets de la photo-oxydation.

La description du procédé est illustrée dans le tableau 4-3.

Tableau 4-3 : Conditions opératoires et paramètres des différents systèmes.

Réaction	Systèmes	Conditions	Paramètres de mesure
Oxydation Fenton-like modifié	A : 15/2/2	Sol 150g + Eau + Peroxyde d'hydrogène + fer en poudre + EDTA Humidité du sol 30% Hgcl ₂ 4% Agitation 150 tours/ min Température ambiante Obscurité Durée de traitement 72h	pH TPH H ₂ O ₂
	B : 15/3/3		
	C : 15/4/4		
	D : 15/5/5		
	E : 15/6/6		
	F : 15/8/8		

4.3.1. pH

Les résultats de mesure du pH dans les différents systèmes sont illustrés dans la figure 7. L'addition du fer en poudre et de l'EDTA en se basant sur la dose de l'oxydant optimisée n'affecte pas le pH initial du sol égale à 7,2. La réaction d'oxydation Fenton-like s'accompagne également d'une légère augmentation de pH pour tous les systèmes indépendamment du rapport H_2O_2 /fer/EDTA.

Le pH reste dans tous les systèmes compris entre 7,2 et 7,9. L'évolution du pH est similaire pour l'ensemble des essais et suit le même profil que celui observé en l'absence d'EDTA.

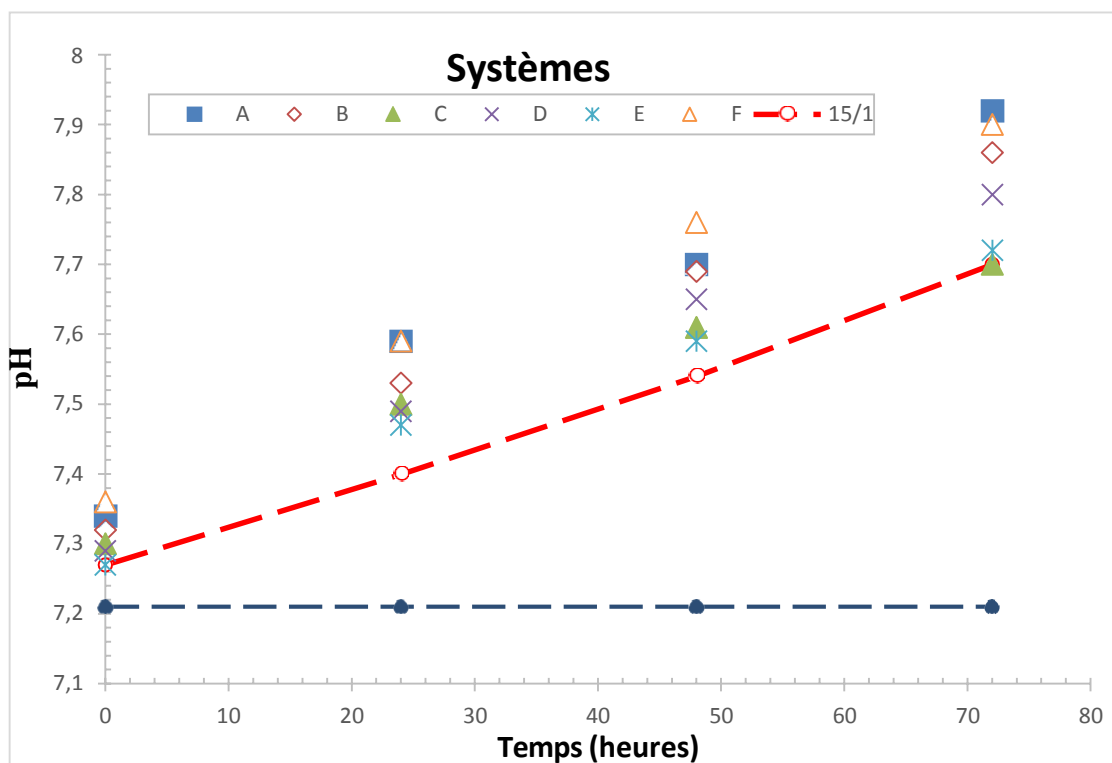
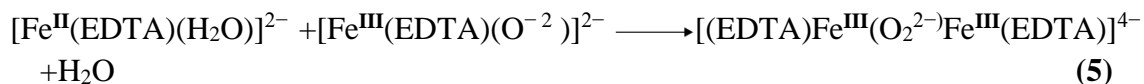
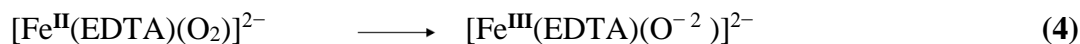
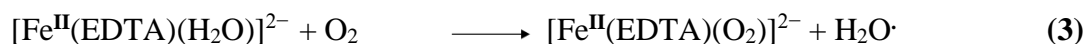
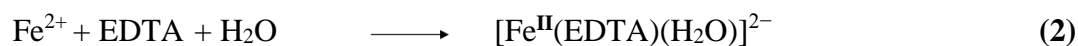


Figure 7 : Évolution du pH pour les différents systèmes étudiés.

Selon **Tao et al., (2009)**, le mécanisme concernant les réactions entre le fer zéro valent (ZVI) et l'EDTA dans tels systèmes, implique plusieurs réactions mettant en évidence la production de H_2O_2 dans la solution par la réaction du complexe ligand de ferreux et de l'EDTA (Eq 2) ainsi qu'une série de réactions de l'activation de l'oxygène (Eq 3-6).



L'ion ferreux résulte de la corrosion du fer (Eq7) et la libération des ions OH^- favorise une légère augmentation du pH du milieu.



Pardo et al., (2014), ont constaté une légère augmentation de pH lors d'un traitement Fenton-like, d'un sol pollué par un mélange de diesel et de biodiesel dans le cas du citrate de sodium comme agent chélate.

4.3.2. Hydrocarbures résiduels

Le suivi de l'abattement de la pollution à partir de la détermination des hydrocarbures totaux (TPH) résiduels dans le temps pour les différents systèmes nous permet d'obtenir les résultats illustrés sur la figure 8.

L'introduction de l'agent chélate améliore l'efficacité d'enlèvement des TPH. En effet, la teneur résiduelle en TPH obtenue pour un rapport optimal H_2O_2/Fe de 15/1 est considérablement réduite pour les rapports $H_2O_2/Fe/EDTA$ étudiés. Elle passe de 17,9 g/kg de sol à des teneurs comprises entre 6,9 et 12,9 g/kg de sol.

L'augmentation des teneurs en fer et en EDTA améliore le rendement d'élimination qui atteint son maximum pour le rapport 15/4/4, au-delà duquel c'est l'effet inverse qui est observé. Ces résultats corroborent ceux obtenus dans le cadre du travail de thèse de Doctorat de **Ouriache (2016)**.

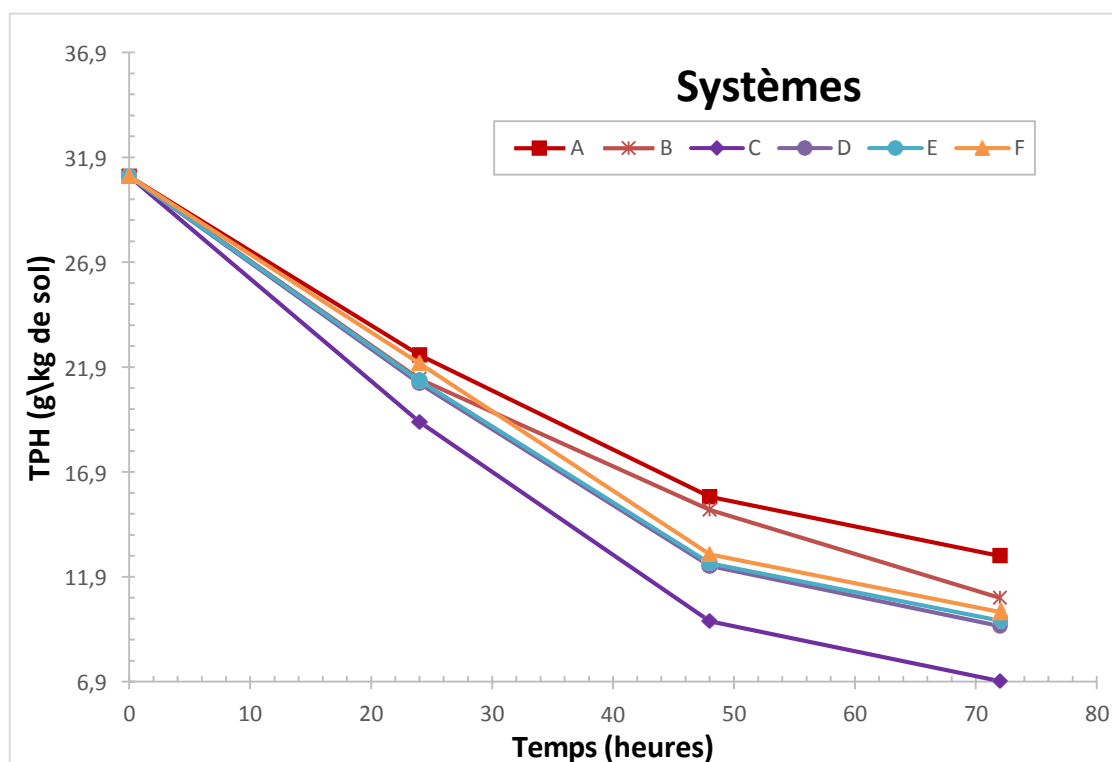


Figure 8 : Évolution temporelle des TPH pour les différents systèmes.

Lou et Huang (2009) cité par **Lu et al., (2010)**, ont démontré que l'efficacité de l'EDTA en raison de l'amélioration de génération de radicaux hydroxyles augmente avec la baisse du pH. De même, **Lu et al., (2010)**, observent des efficacités de dégradation plus faibles à pH 7,5 qu'à pH 7,0, indiquant que le couple Fe-EDTA peut être moins actif à pH élevé dans le domaine de la neutralité.

Ershadi et al., (2010) cité par **Belhachemi (2016)**, ont montré que le Fenton-like peut s'effectuer avec du fer zéro valent. De plus, au bout de 4h de traitement, une efficacité d'élimination minimale a été enregistrée pour un rapport molaire H_2O_2/Fe^0 de 195,88/1. Le rendement le plus élevé a été observé pour un rapport de 33,74/1 (avec 66,3% d'efficacité d'élimination).

Selon **Nam et al., (2001)**, les tentatives de minimisation de la précipitation de fer dans les systèmes de Fenton dans un environnement de pH presque neutre, ont été rendues possibles en utilisant d'autres AC que l'acide éthylène diamine tétra acétique (EDTA), tels l'acide oxalique (OA) et le citrate de sodium (SC). Les agents chélates sont capables d'améliorer la dégradation des contaminants organiques tels que les HAP (98 %) et les composés cycliques (85 %) qui est de 84 et 40% en absence d'AC respectivement.

Certains travaux ont montré que la présence d'agents chélates favorise une désorption significative des contaminants du sol, en particuliers ceux à caractère hydrophobes, car même dans les sols à faible teneur en matière organique, les contaminants peuvent rester piégés dans les particules de sol (**Sun et al., 1992**).

L'influence d'une forte concentration de Fe^{2+} a pour conséquence une diminution de l'efficacité de procédé due à la réaction parasite entre $OH\cdot$ et Fe^{2+} (**Oturan et al., 1999**).

Pour estimer également l'efficacité du traitement fenton-like, nous avons déterminé les rendements d'élimination des hydrocarbures pétroliers totaux de la même façon pour chaque rapport.

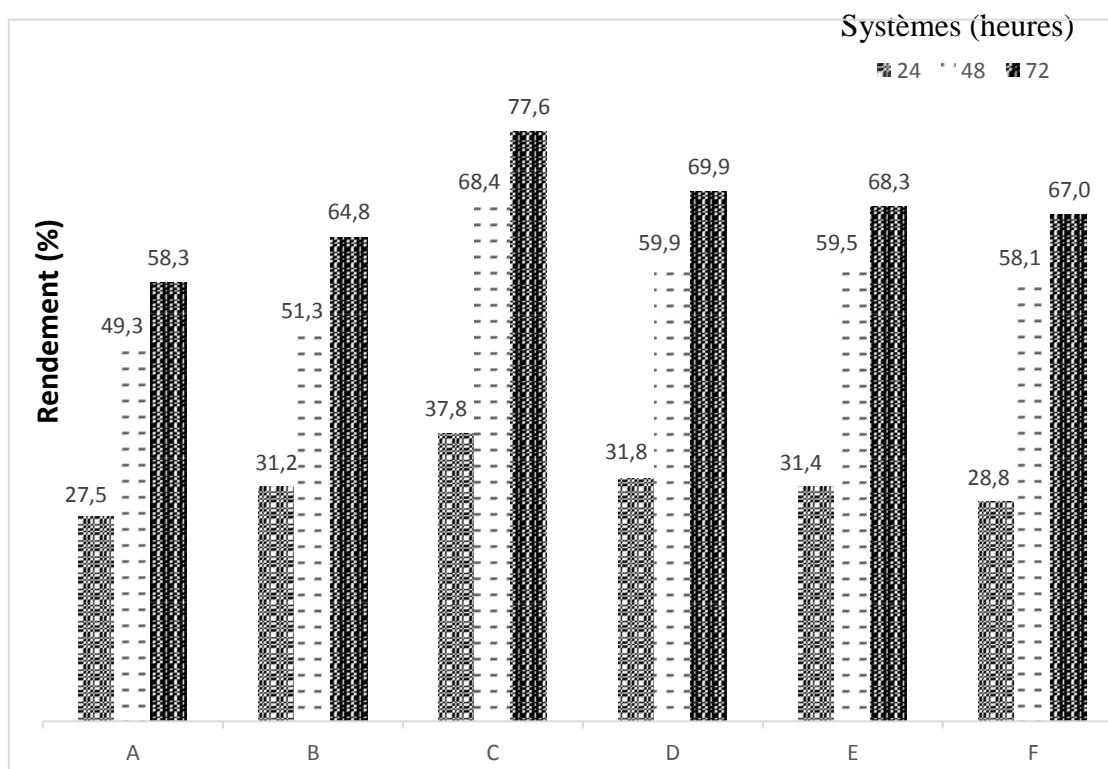


Figure 9 : Taux d'enlèvement des TPH pour les différents systèmes.

Au départ, le rendement d'élimination est pratiquement du même ordre pour l'ensemble des systèmes avec une légère augmentation de 6 à 10% pour le rapport 15/4/4. Au-delà de 24 heures, les taux de dégradation sont d'autant plus importants pour les rapports 15/4/4 et plus. Un meilleur rendement de 77,6% est observé pour le rapport 15/4/4 après 72h de traitement.

Selon l'étude de Fenton-like réalisée par **Pardo et al., (2014)**, les résultats montrent après l'ajout de grandes quantités d'agent chélate que l'oxydant est stabilisé mais le taux d'enlèvement diminue à cause de la concurrence des polluants et l'agent pour l'oxydant. Avec (2000 mmol/l de H_2O_2 , 20 mmoles/l en Fe (III) et 50 mmoles de citrate de sodium comme AC).

Nous avons également examiné les teneurs résiduelles en H_2O_2 dans le cas de l'oxydation Fenton-like après 72 heures de traitement.

Les résultats de mesures mettent en évidence des taux de peroxyde résiduels compris entre 0,13 et 0,19 pour les différents rapports $H_2O_2/Fe/EDTA$ étudiés. Comparés à ceux obtenus en l'absence d'EDTA et de fer en poudre pour le rapport optimal H_2O_2/Fe (15/1), de faibles variations sont observées.

La consommation de peroxyde est maximale pour le rapport 15/3/3 alors que les meilleurs rendements d'élimination sont obtenus pour un rapport de 15/4/4. Aussi, il ressort de cette étude que l'efficacité de l'oxydation Fenton-like et modifié évolue, à priori, indépendamment de la consommation en oxydant.

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail est d'étudier la faisabilité d'un traitement Fenton-like dans le cas d'un sol pollué par du gasoil (31g/Kg de sol) dans des microcosmes en phase gaz-solide. A cet effet, nous avons utilisé le peroxyde d'hydrogène comme oxydant catalysé par le fer en poudre, et l'EDTA comme agent chélate. Le sol étudié a été au préalable stérilisé avec chlorure de mercure (4%) pour inhiber toute activité microbienne.

Tous les essais sont réalisés à l'abri de la lumière, à un taux d'humidité de 30%, sous agitation de 150 Tr/min et à pH neutre durant les 72 heures. L'évolution des teneurs résiduelles en hydrocarbures pétroliers totaux, la consommation d'oxydant par la matrice du sol et également le suivi du pH nous ont permis d'étudier l'efficacité du traitement.

La diminution des teneurs résiduelles en TPH est d'autant plus importante que la dose d'oxydant introduite est élevée. Le rendement d'élimination après 72 heures de traitement se situe entre 36% et 42% pour les rapports molaires 10/1 et 15/1 respectivement. Elle est maximale pour un rapport H_2O_2/Fe de 15/1.

L'ajout du fer et l'EDTA améliore significativement l'efficacité du traitement jusqu'à atteindre son optimum à 78% correspondant à un rapport 15/4/4. Le taux d'enlèvement des TPH augmente avec l'augmentation des quantités de fer et l'agent chélate.

Un excès en quantités de fer et EDTA peut être un facteur limitant influençant l'efficacité de l'oxydation Fenton.

Tous les essais réalisés ont montré une légère augmentation de pH, et appartenant à l'intervalle de neutralité [7-8] durant les 72 heures, favorable au développement des microorganismes dégradeurs des hydrocarbures pour une éventuelle biodégradation.

Le suivi temporel des teneurs résiduelles en oxydant dans le sol, montrent que sa présence est indispensable dans le milieu pour l'élimination des TPH par oxydation Fenton, puisque même à des quantités faibles (8,6 ml/kg sol) on a obtenu un taux d'enlèvement élevé de 68,35%.

Références bibliographiques

A

Abri, F.Z. (2013) Remédiation d'un sol pollué par les hydrocarbures par oxydation chimique et biologique. Mémoire de fin d'étude, Génie de l'environnement, Alger: Ecole Nationale Polytechnique.

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

Ahmed, S. A. (2011). Essai de réhabilitation d'un sol contaminé par les hydrocarbures à l'aide de tensioactifs obtenus par voie biologique. Mémoire de Magistère en Sciences Agronomiques. Alger: Ecole Nationale Supérieure Agronomique.

Amouroux, A. S. (2016). Avantages et limites du recours aux BCF - BAF pour produire des VGE mollusques équivalentes aux NQE définies dans l'eau.

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 d'Etat. Alger: Ecole Nationale Polytechnique.

Aubin, N. N. (2005). Caractérisation des produits d'altération granitique en vue de leur usage dans la fabrication des briques de terre crue. Cas des sols de Batié. Diplôme d'étude approfondies DEA en sciences de la terre (ouest-Cameroun): Université de Yaoundé.

B

Belhachemi, M. (2016). Les procédés d'oxydation avancée dans le traitement des sols. Mémoire de Master, Génie de l'Environnement, Alger: Ecole Nationale Polytechnique.

Bernheim, S.D. (2016). Typologie des techniques de réhabilitation des sites pollués. Techniques de l'ingénieur, p. 60.

Biaa, W, et Belhachmi, M. (2016). Remédiation d'un sol pollué par les hydrocarbures par oxydation chimique. Mémoire de fin d'étude, Génie de l'Environnement, Alger: Ecole Nationale Polytechnique.

C

Carnicer, P. (2007). La pollution ponctuelle des sols: Le cas des stations-service. Bruxelles: Mémoire de fin d'étude. Université Libre de Bruxelles, IGEAT Institut de Gestion de l'Environnement et d'Aménagement du Territoire.

Centre d'expertise en analyse environnementale (2015): Évaluation environnementale stratégique globale sur les Hydrocarbures, Québec.

Chiew, L. Y, Suyin, G., et Hoon, K. N. (2011). Fenton based remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soils. Malaysia: University of Nottingham Malaysia Campus.

D

Dalla Villa et al., (2006) Environmental Implications of Soil Remediation Using the Fenton Process. J. Hazardous.

De Souza, S. P. (2007). Etude des Procédés d'Oxydation Avancée pour le Traitement de Sols Pollués par des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques. Thèse de Doctorat en Génie des Procédés. Lorraine: l'Institut National Polytechnique.

Draga, M. (2009). Procédé de traitement d'une pollution aux composés organochlorés dans un milieu poreux saturé par injection de réactifs oxydo-réducteurs. Thèse de Doctorat en Génie des

Procédés et de l'Environnement. Toulouse: Université de Toulouse, Institut National Polytechnique de Toulouse.

Dulova et al., 2011 Catalytic degradation of picric acid by heterogeneous Fenton-based process, Environmental Technology Journal.

E

Edelahi, M. (2004). Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancée faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées. Thèse de Doctorat en Génie Chimique. Université de Marne-La-Vallée.

F

Flottron (2005). 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 résiduaires.

G

Garrido-Ramírez E.G., Theng B.K.G., Mora M.L (2010). Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions. A review. Applied Clay Science.

Guitoun, L, et Abbia, S. (2014). Les méthodes de traitement des sols pollués par les Hydrocarbures Pétroliers. Mémoire de Licence en Microbiologie Fondamentale et Appliquée. Ouargla: Université Kasdi Merbah- Faculté Des Sciences De La Nature Et De La Vie.

H

Haddou, M. (2010). Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène: procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse. Thèse de Doctorat en Chimie Macromoléculaire et Supramoléculaire. Toulouse: Université Toulouse III - Paul Sabatier.

K

Kanel S.R., Neppolian B., Jung H., Choi H. (2004). Comparative removal of polycyclic aromatic hydrocarbons using iron oxide and hydrogen peroxide in soil slurries. Environmental Article.

Kwan. (2003). Rates of Hydroxyl Radical Generation and Organic Compound Oxidation in Mineral-Catalyzed Fenton-like Systems. Environ. Sci. Technol.

L

Li, Y.-C., BachasL, G., et Bhattacharyya, D. (2007). Selected chloro-organic detoxifications by polychelate (polyacrylic acid) and citrate-based Fenton reaction at neutral pH environment.

Lu, M., Zhang, Z., Qiao, W., et Xiao, M. (2010). Removal contaminants in petroleum-contaminated soil by Fenton-like oxidation. Journal of Hazardous.

M

Manaa Zoubir, 2015 Elimination des composés pharmaceutiques par photo-Fenton hétérogène (goethite et argile synthétique), Etude cinétique et transfert des espèces organiques à l'interface minéral solution, Mémoire de magistère en Génie Chimique, Université Ferhat Abbas Sétif.

Matta, R., Hanna, K., et Kone, T. (2008). Oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene in the presence of different iron-bearing minerals at neutral pH. *The Chemical Engineering Journal*.

Merouani. (2011). Traitement de colorants azoïque et anthraquinonique par procédé d'oxydation avancé (POA). Thèse de Doctorat en Chimie de l'Environnement. Lille: Université de Lille1.

N

Nam, K., Rodriguez, W., et Kukor, J. (2001). Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by biodegradation combined with a modified Fenton reaction.

O

Oturan, M., Aaron, J., et Pinson, J. (1991). Degradation of chlorophenoxyacid herbicides in aqueous media, using a novel electrochemical method. *Journal of Water Science*.

Oulaf, L. (2015) Etude comparative de l'efficacité de trois techniques de remédiation (phytoremédiation, biostimulation et bioaugmentation). Mémoire de Magistère en Sciences Biologiques, Tizi Ouzou: Université Mouloud Mammeri.

P

Pardo, R., Fernando, J., Rosas, A., et Santos, A. (2014). Remediation of a biodiesel blend-contaminated soil by using a modified Fenton process, *Environ Sci Pollut Res*.

Pongcharoen, K., Kaiyavongand, T., et Satapanjar. (2012). Remediation of Petroleum Hydrocarbon contaminated soil slurry by Fenton Oxidation C. *Engineering and technology*.

Q

Quan, H.N., Teel, A.L., and Watts, R.J., (2003) Effect of contaminant hydrophobicity on hydrogen peroxide dosage requirements in the Fenton-Like treatment of soils. *J. Hazard Mater*.

R

Raquel, F., et Pupo, N. (2008). Oxidation of p,p'-DDT and p,p'-DDE in highly and long-term contaminated soil using fenton reaction in a slurry system.

Robert, M. (1996). *Le sol: interface dans l'environnement, ressource pour le développement*. Paris.

S

Segalen, P., et Ichtertz, M. (1970). Extraction du fer libre des sols par la méthode de De Endredy par irradiation à l'ultraviolet de solutions oxaliques.

Sherwood, M. k., et Cassidy, D. P. (2014). Modified fenton oxidation of diesel fuel in arctic soils rich in organic matter and iron. *chemosphere*.

Sifon, N. (2008). Traitement des effluents des huileries d'olives par oxydation H₂O₂.

Sun, F., et Pignatello, F. (2008). Chemical treatment of pesticide wastes. Evaluation of Fe(III) chelate for catalytic hydrogen peroxide oxidation of 2,4-D at circum neutral pH.

T

Tao, Z., Teik-Thye, L., Xiaohua, L., Yaozhong, L. c., & Fook-Sin, W. (2009). Simultaneous degradation of 4CP and EDTA in a heterogeneous ultrasound/Fenton like system at ambient circumstance. *Separation and purification technology* 68. 367-374.

Tyre, Kong, et Watts. (2006). Oxidation of p,pé-DDT and p,pé-DDE in highly and long-term contaminated soil using Fenton reaction in a slurry system.

U

Usda. (1999). *Soil Taxonomy: a Basic System of Soil Classification for Making and Interpreting Soil Surveys*. Washington: 2nd edition. Soil Conservation Service.

V

Valderrama 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*.

Venny, Gan, S., et Ng, H. (2011). Inorganic chelated modified-Fenton treatment of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) contaminated soils.

Venny, Gan, S., et Ng, H. (2012). Modified fenton oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-contaminated soils and the potentiel of bioremediation as post-treatment, the science of the total environment.

Vicente, F., Rosas, J., Santos, A., Romero, A. (2001). Improvement soil remediation by using stabilizers and chelating agents in a Fenton-like process.

X

Xiao, X. (2009). *Fenton-like oxidation of organic pollutants in the presence of iron (II,III) oxides*. CHINA: Wuhan University.

Y

Yap C.L., Gan S., Ng H.K., 2011. Fenton based remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soils. *J. Chemosphere*.

Yeh C.K.J., Hsu C.Y., Chiu C.H., Huang K.L. (2008). Reaction efficiencies and rate constants for the goethite-catalyzed Fenton-like reaction of NAPL-form aromatic hydrocarbons and chloroethylenes. *J. Hazardous*.

Annexes

Annexe 1 : Distribution granulométrique du solide

1- Analyse granulométrique

La granulométrie a pour objet la mesure de la taille des particules élémentaires qui constituent les ensembles de grains de substances diverses et la définition des fréquences statistiques des différentes tailles de grains dans l'ensemble étudié. L'essai consiste à isoler des fractions de sol suivant leur diamètre de particules, en utilisant des tamis de mailles différentes. Chaque fraction est ensuite pesée, et sa masse est rapportée à un pourcentage pondéral de la masse initiale de sol. L'analyse granulométrique a été effectuée au niveau du Laboratoire Central des Travaux Publics (LCTP) d'Hussein Dey. Cet essai s'est fait en deux étapes :

- Une analyse granulométrique par tamisage par voie humide réalisé suivant la norme NFP 94-056 qui fait appel à une série de tamis dont les diamètres varient entre 1000 et 80 μ m.
- Une analyse granulométrique par sédimentation effectuée conformément à la norme NFP 94-057 et qui consiste à suivre la vitesse de sédimentation de particules ayant des diamètres inférieurs à 80 μ m.

Résultats expérimentaux

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

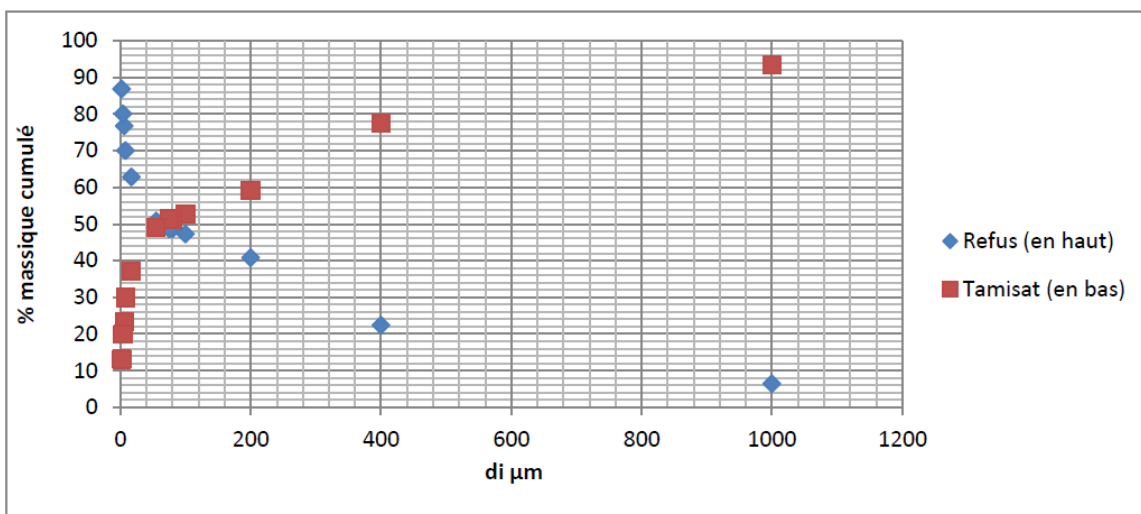


Figure1 : la distribution granulométrique cumulée des particules du sol.

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

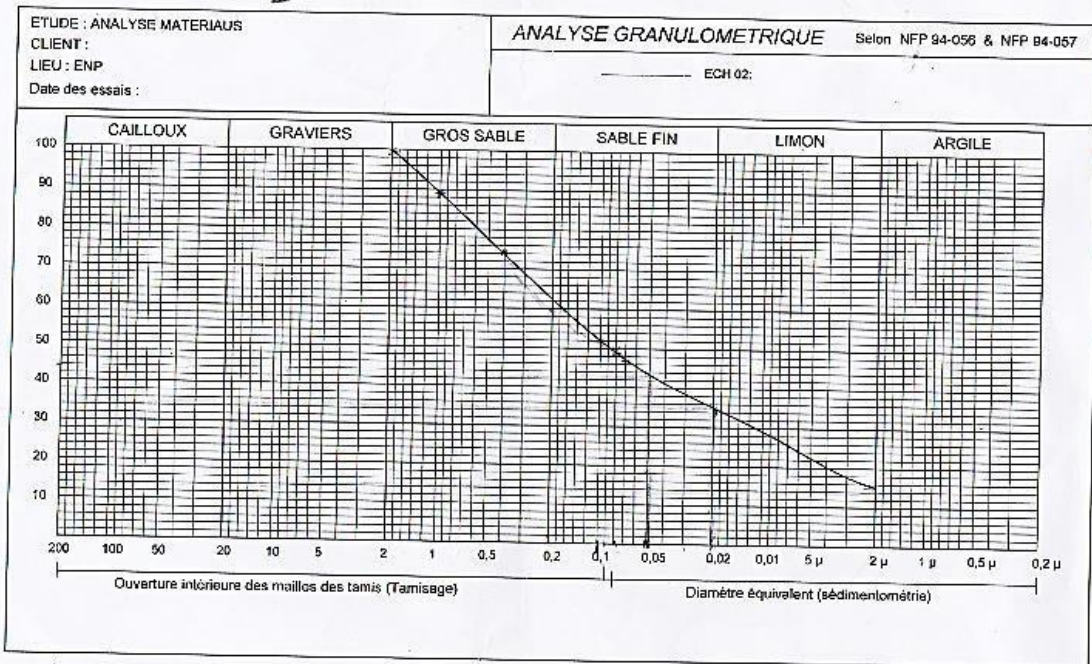


Figure 2 : Analyse granulométrique du solide par tamisage et sédimentométrie du LCTP

L'hétérogénéité est déterminée à partir de la courbe granulométrique. C'est une propriété importante qui peut être quantifiée par le calcul du coefficient d'uniformité CU défini par l'expression suivante :

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

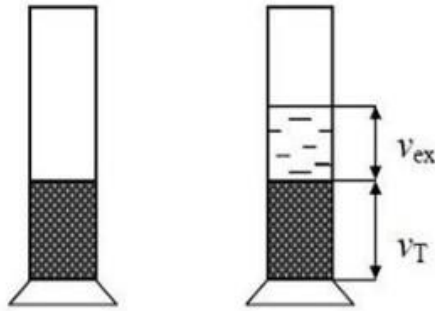
Avec :

d_{10} : diamètre correspondant à 10% des particules du sol (μm).

d_{60} : diamètre correspondant à 60% des particules du sol (μm).

2. La masse volumique et la porosité

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



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

Et le volume total du solide immergé est :

$$V_T = V_S + V_P$$

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

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

$$P_S = \frac{m_s}{V_S} ; V_P = \frac{m_p}{\rho_{eau}}$$

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

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

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

$$\varepsilon = \frac{V_P}{V_T} = 0,41$$

Avec :

m_T : masse totale (g).

m_s : masse du solide (g).

m_{ex} : masse d'eau en excès (g).

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

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

V_S : volume du solide (cm^3).

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

ε : porosité du sol.

3. Le PH

Le PH déterminé du sol est de 7.21.

4. L'humidité

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

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

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

Où :

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

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

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

Hu(%)= 2.46%

5. Matières Organiques :

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

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

Annexe 2 : dosage de fer

Appareillage

- Verrerie.
 - Fioles jaugées 50, 100 ml (classe A).
 - Pipettes jaugées 1, 2, 3, 4, 10, 50 ml (classe A).
 - Bécher 250 ml (classe A).
- Spectrophotomètre (exemple de réglage du modèle VARIAN 575)
- Flamme air-acétylène oxydante, débits : air : 7,51/min C₂ H₂ : 3,51/min
- Lampe à cathode creuse au fer ; longueur d'onde : 248,3 nm, fente (slit) : 0,5 nm, intensité de la lampe : 5 m A

Réactifs

Eau déminéralisée ultra pure résistivité 18,2 M Ω .m.(par ex. Milli-Q).
Solution mère à 1 g/l de fer : (par ex.TitrisolMerck).

Annexe 3 : dosage des nutriments

3.1. 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
NO₂ (mg/L)	0	0.010	0.030	0.050	0.070	0.090	0.100

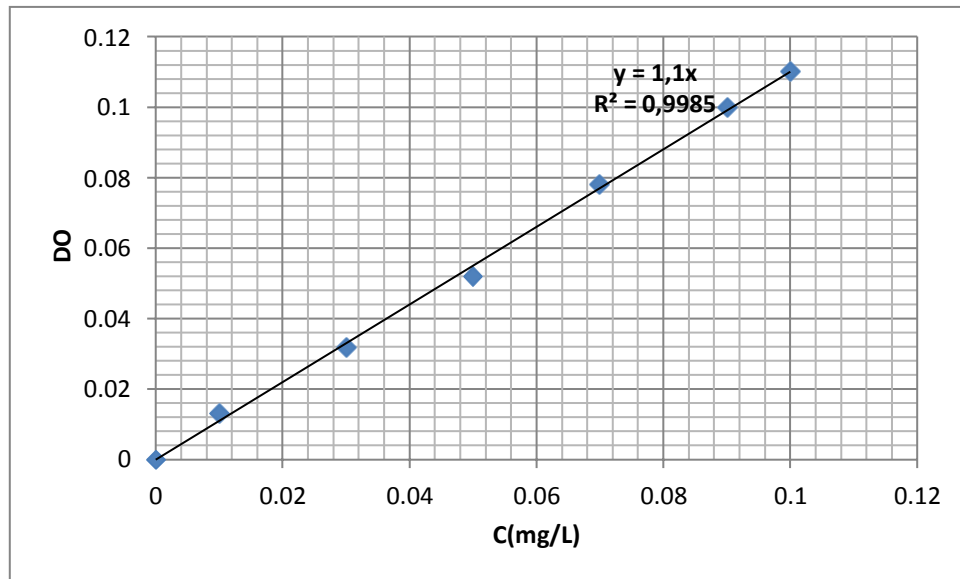


Figure 3: Courbe d'étalonnage des Nitrites

Pour notre sol on a (DO=0.108) ce qui donne une concentration de nitrites $C(\text{NO}_2^-) = 11.02$ mg/L

3.2. 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^{-2} ;
- Réaliser des dilutions de manière à obtenir des solutions de concentrations 10, 30, 50, 70, 90 et 100 mg/L ;
- Prélever à l'aide d'une pipette 5ml d'échantillon et l'introduire dans un bécher ;
- Evaporer à sec ;
- Laisser refroidir et ajouter 2ml du réactif sulfophénique ;

- Attendre 10min et ajouter ensuite 10ml d'eau distillée et un volume d'ammoniacque de 10 à 15 ml qui dévoile une coloration jaune, compléter à 50ml avec de l'eau distillée;
- Réaliser la lecture sur le spectromètre à la longueur d'onde $\lambda=440$ nm ; Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous :

DO	0	0.050	0.196	0.306	0.392	0.542	0.598
NO⁻²₃ (mg/L)	0	10.000	30.000	50.000	70.000	90.000	100.000

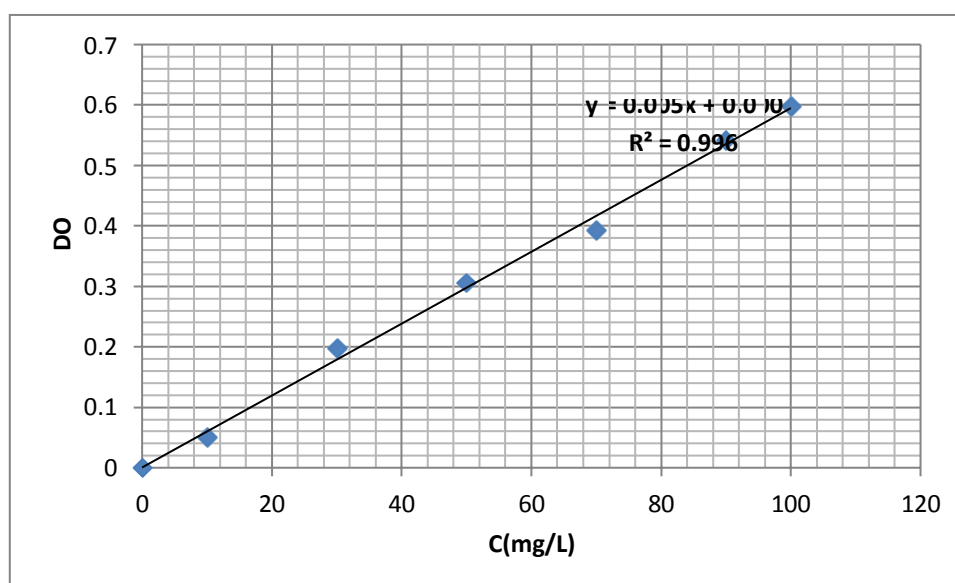


Figure 4: Courbe d'étalonnage de Nitrates

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

$$C(\text{NO}_3^{-2}) = 11.02 \text{ mg/L}$$

3.3. Dosage de l'azote ammoniacal

➤ Réactifs utilisés

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

➤ Préparation du réactif Nessler

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

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

➤ **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

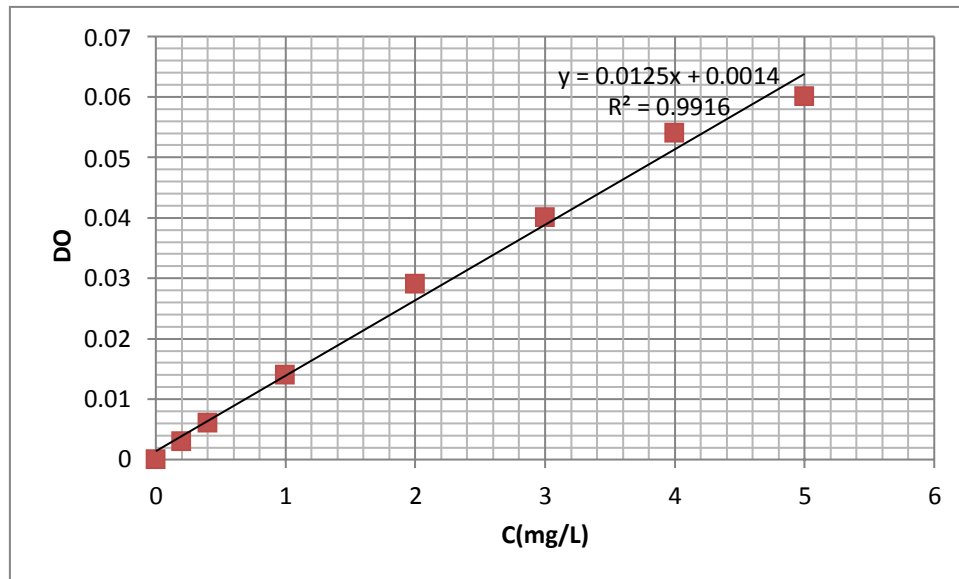


Figure 5 : Courbe d'étalonnage de l'Azote ammoniacal.

3.4. Dosage du Phosphore

➤ Réactifs utilisés

- acide ascorbique $C_6H_8O_6$;
- acide sulfurique H_2SO_4 (9N);
- tartrate d'antimoine et de potassium ;
- paramolybdate d'ammonium ;
- dihydrogénophosphate de potassium KH_2PO_4

➤ Préparation de la solution molybdate acide

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

➤ Préparation de la solution ascorbique

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

➤ Préparation de la solution étalon

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

➤ **Courbe d'étalonnage**

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

Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous:

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

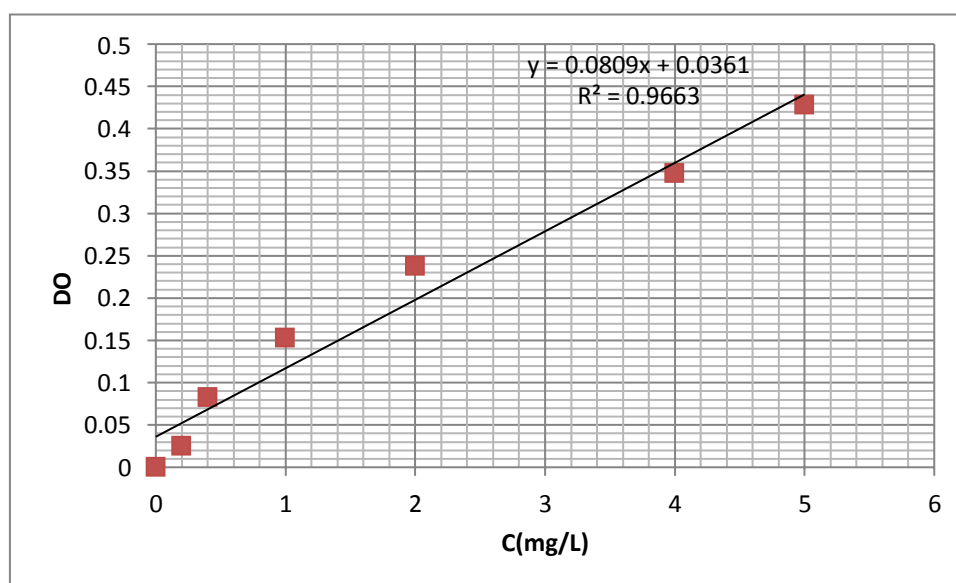


Figure 6 : Courbe d'étalonnage du Phosphore.

Annexes 4 : 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_2S ;
- Ajouter 12ml de solvant dichlorométhane CH_2Cl_2 ;
- Mettre l'Erlen dans un Bain marie d'eau distillée contenue dans la cuve de l'ULTRASON pendant 10min pour un deuxième lavage ;
- Le mélange (extrait-solvant) est filtré à l'aide d'un papier filtre ordinaire dans un tube bien fermé, puis le contenu du tube est distillé à l'aide d'un ballon dans un ROTAVAPOR à 40°C ;
- Après distillation, l'extrait est laissé à sécher pour être ensuite pesé. La quantité d'hydrocarbures pétroliers extraite est déterminée par différence avec la masse du ballon pesée initialement (à vide).

Annexe 5 : Dosage du peroxyde d'hydrogène par Iodométrie

Préparation des réactifs

➤ KI à 1% (m/v)

- Faire dissoudre 5g de KI dans 500 ml d'eau distillée
- La solution est conservée dans un endroit frais et à l'abri de la lumière (l'apparition d'une couleur jaune indique l'oxydation de l'iode).

➤ Molybdate d'ammonium

- Dissoudre 9g de molybdate dans 10ml de NH₄OH (6N)
- Ajouter 24g de NH₄NO₃ et diluer à 100ml

➤ L'acide sulfurique

- Ajouter avec précaution une partie de H₂SO₄ (98%) à 4 parties d'eau (H₂SO₄/H₂O = 1/4)

➤ Indicateur coloré : l'amidon

➤ Thiosulfate de sodium (0.1N)

La procédure

- Peser à 0.1 mg, 30ml de H₂O₂ (0.06g) dans un erlenmeyer de 50ml
- Ajouter 10ml de la solution de H₂SO₄
- Ajouter 20ml de la solution de KI
- Ajouter 2 gouttes de molybdate d'ammonium
- Apparition de la couleur jaune
- Ajouter de 0.1 à 0.2 d'amidon en poudre
- Apparition de la couleur bleu
- Titrer avec le thiosulfate jusqu'à disparition de la couleur bleu
- Répéter sur un échantillon à blanc

Calcul

$$\text{H}_2\text{O}_2(\%) = \frac{(A \times B) \times \text{CN}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times 1,7}{\text{le poids de l'échantillon en g}} \times 100$$

Avec :

A : V (Na₂S₂O₃) pour l'échantillon (ml) B : V
(Na₂S₂O₃) pour le blanc (ml)