



UNIVERSITE D'ANTANANARIVO
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE MINERALE
ET DE CHIMIE PHYSIQUE



**Contribution au traitement des boues
et des sols pollués par des hydrocarbures :
Optimisation et approche de modélisation
du procédé**

THESE DE DOCTORAT

**SPECIALITE : CHIMIE MINERALE ET CHIMIE
APPLIQUEE**

Présentée et soutenue publiquement par :

RAJAONA RAFIHAVANANA Andrianaivoravelona

Le Mercredi 18 Mars 2015

Devant le jury de soutenance composé par :

Président :	Mme Lygie RANDRIAMBOLA	Professeur Titulaire
Rapporteur Externe :	M. Roger RANDRIANJA	Professeur Titulaire
Rapporteur Interne :	M. Alphonse RAFENOMANANTSOA	Professeur Titulaire
Examineurs :	M. Marson RAHERIMANDIMBY	Professeur Titulaire
	M. Philippe ANDRIANARY	Professeur Titulaire
Directeur de thèse :	M. Pierre RAVELONANDRO	Professeur

REMERCIEMENTS

Mes remerciements vont plus particulièrement à Dieu pour son amour et sa bénédiction pour la réalisation de cette recherche.

Ce travail de recherche a été réalisé au sein du laboratoire de l'Unité de Recherche en Génie des Procédés et Génie de l'Environnement. Je tiens à remercier M. Pierre Hervé RAVELONANDRO, Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université d'Antananarivo et Responsable du Master Chimie, Spécialité Génie de l'Eau et Génie de l'Environnement (2GE), pour le sujet de cette recherche en tant que Directeur de thèse et d'assurer avec une compétence inestimable la direction de ce travail. Je suis très reconnaissant pour ses conseils et critiques ainsi que pour les longues et précieuses heures qu'il m'a consacrées.

J'adresse mes vifs remerciements à M. Tianasoa RAMAMONJY, Maître de Conférences, Chef du département de Chimie Minérale et de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de l'Université d'Antananarivo et à M. Bruno RAZANAMPARANY, Professeur, Responsable de l'Option Chimie Minérale à la Faculté des Sciences de l'Université d'Antananarivo.

Je veux également exprimer toute ma gratitude à l'ensemble du jury, Mme Lygie RANDRIAMBOLA, Professeur titulaire à la Faculté des Sciences, M. Marson RAHERIMANDIMBY, Professeur titulaire, Doyen de la Faculté des Sciences, M. Philippe ANDRIANARY, Professeur titulaire, Directeur de l'Ecole Supérieure Polytechnique d'Antananarivo, et particulièrement aux rapporteurs, M. Roger RANDRIANJA, Professeur titulaire, Vice président de l'Université d'Antananarivo et Enseignant-chercheur à l'Ecole Supérieure Polytechnique d'Antananarivo et M. Alphonse RAFENOMANANTSOA, Professeur titulaire à la Faculté des Sciences pour avoir accepté de juger ce travail.

Je suis également très reconnaissant envers mes Collègues de l'Unité de Recherche en Génie des Procédés et en Génie de l'Environnement et à tout le personnel du Département de Chimie Minérale et de Chimie Physique.

J'adresse également mes remerciements à tous les cadres et personnels de la société GRT, là où j'avais fait les prélèvements des échantillons et aussi à tous les cadres et personnels de la société FLUID EVENT.

Je tiens aussi à exprimer mes remerciements à ma famille (ma femme, mes parents, ma sœur, mon frère), pour leurs aides tant matériellement que moralement, tout au long de la réalisation de ce travail, à mes amis, pour leurs aides et encouragements pour mener à terme cette présente recherche. Enfin, je suis très reconnaissant envers tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce mémoire.

TABLE DES MATIERES

<i>TABLE DES MATIERES</i>	I
<i>LISTE DES FIGURES</i>	VIII
<i>ABREVIATIONS</i>	XI
INTRODUCTION GENERALE	0
PARTIE 1 : SYNTHESES BIBLIOGRAPHIQUES.....	1
CHAPITRE I. BOUES ET SOLS POLLUÉS.....	2
I-1- CARACTERISTIQUES DES BOUES	2
I.2. DIFFERENTS TYPES DE BOUES.....	3
I.3.UTILISATION DES BOUES TRAITEES.....	3
I.4.SOLS POLLUES	3
CHAPITRE II. LES HYDROCARBURES	4
II.1. LES DIFFERENTS TYPES D’HYDROCARBURES	4
II.2.TOXICITE DES HYDROCARBURES	5
II.3. LES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES HAP	5
II.3.1. Structures.....	5
II.3.2. Origine et toxicité des hydrocarbures aromatiques polycycliques	8
II.3.2.1. Origine des hydrocarbures aromatiques polycycliques.....	8
II.3.2.2. Toxicité des hydrocarbures aromatiques polycycliques	8
II.4. MOUVEMENT DES HYDROCARBURES DANS LE SOL ET DANS LES NAPPES.....	12
II.4.1. Élément caractéristique du sol	12
II.4.1.1. Porosité	12
II.4.1.2. Nature de l’eau circulant dans le sol	12
II.4.1.3. Teneur en eau dans le sol	13
II.4.1.4.Perméabilité	13
II.4.2. Processus de transfert des hydrocarbures du sol vers les nappes.....	13
II.4.2.1. Aspect Qualitatif.....	13
II.4.2.2. Aspect Quantitatif.....	14
II.4.2.2.1. Perméabilité	14
II.4.2.2.2. Rétention primaire	14
II.4.2.2.3. Profondeur maximale de la pénétration des hydrocarbures	15
II.4.3. Mécanisme physico-chimique lié au transfert des HAP dans le sol.....	16
II.4.3.1. Notion de solubilité	16
II.4.3.2. Notion de sorption et de désorption	18
II.4.3.3. Mobilité des HAP dans le sol	18
II.5. ORIGINES DE LA POLLUTION DE SOL	20
II.5.1. Matières dangereuses	20
II.5.2. Contexte à Madagascar	21
II.5.3. Conclusion.....	24
CHAPITRE III. VOIES D’ELIMINATION DES HYDROCARBURES.....	26

III.1. PROCEDURES DE TRAITEMENT	26
III.2.1. Traitements chimiques	31
III.2.2. Biodégradation	31
III.2.2.1. Biodégradation des hydrocarbures aliphatiques	33
III.2.2.1.1. Hydrocarbures aliphatiques à chaîne linéaire	33
III.2.2.1.2. Biodégradation des hydrocarbures aliphatiques cycliques	36
III.2.2.2. Biodégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques	37
III.2.2.2.1. Biodégradation aérobie des hydrocarbures aromatiques polycycliques	38
III.2.2.2.1.1. Biodégradation par les bactéries	38
III.2.2.2.1.1.1. Processus de biodégradation de naphthalène	41
III.2.2.2.1.1.2. Processus de biodégradation des HAP à trois cycles comme l'acénaphthylène, le Fluorène, l'anthracène et le phénanthrène	42
III.2.2.2.1.1.3. Processus de biodégradation des HAP de gros poids moléculaire (le fluoranthène, le pyrène, le benzo[a]anthracène, le chrysène, le benzo[a]pyrène)	44
III.2.2.2.1.2. Biodégradation par les champignons.	45
III.2.2.2.2. Biodégradation anaérobie des HAP	46
III.2.2.3. Facteurs intervenant dans la biodégradation des HAP	48
III.2.2.3.1. Biodisponibilité des HAP	48
III.2.2.3.2. Phénomènes d'accession du microorganisme aux HAP	49
III.2.2.3. Cinétique de biodégradation	49
III.2.2.3.1. Modèle de MONOD	50
III.2.2.3.1.1. Équation de Michaelis et Menten	50
III.2.2.3.1.2. Modèle de MONOD	51
III.2.2.3.2. Modèle de biodégradation instantanée	52
III.2.2.3.3. Modèle de biodégradation de premier ordre (Suthersan SS, 1999)	53
III.2.2.3.4. Conclusion	54
PARTIE 2 : RESULTATS EXPERIMENTAUX	58
CHAPITRE IV. MATERIELS ET METHODES	59
IV.1. MATERIAUX ETUDIES	59
IV.2. PROPRIETES PHYSIQUES ET CARACTERISTIQUES DES MATERIAUX ETUDIES	61
IV.3. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX POUR L'ANALYSE DES PARAMETRES PHYSICO CHIMIQUES	61
IV.3.1. Méthodes d'analyses des hydrocarbures aromatiques polycycliques	61
IV.3.2. Méthodes d'analyses des hydrocarbures totaux	62
IV.4. OUTILS MATHEMATIQUES	62
IV.4.1. Analyse en composantes principales	62
IV.4.2. Plans d'expériences	63
IV.4.2.1. Schéma général	64
IV.4.2.2. Plan complet	64
IV.4.2.3. Étapes d'une étude par plans d'expériences	65
IV.4.2.3.1. Détermination de la réponse et des facteurs d'étude	65

IV.4.2.3.2. Choix d'un modèle	65
IV.4.2.3.3. Choix des expériences à réaliser	66
IV.4.2.3.4. Réalisation des essais	67
IV.4.2.3.5. Interprétations des résultats des essais.....	67
IV.4.2.4. Validation d'un modèle	67
IV.4.2.4.1. Test de signification des effets du modèle	67
IV.4.2.4.2. Réalisation du test de signification des effets	68
IV.4.2.4.2.1. Test de Student	68
IV.4.2.4.2.2. Test de Fischer : analyse de la variance /validation du modèle linéaire	68
IV.4.2.5. Applications.....	70
IV.5. LE PROCEDE DE BIODEGRADATION AEROBIE PAR VENTILATION	71
IV.5.1. <i>Présentation du procédé</i>	71
IV.5.2. <i>Réacteur du traitement</i>	72
IV.5.2.1. Prétraitement	72
IV.5.2.2. Le traitement biologique.....	72
IV.5.2.3. Les micro-organismes.....	73
IV.5.2.4. L'arrosage.....	73
IV.5.2.5. Les nutriments	73
IV.5.2.6. Les agents structurants.....	73
IV.5.2.7. L'aération	73
IV.5.3. <i>Structure du traitement</i>	73
IV.5.4. <i>Schéma du traitement et détails sur les étapes de procédé par bioventilation.</i> ..	74
CHAPITRE V. RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	77
V.1. ANALYSES ET DIAGNOSTICS DES ECHANTILLONS.....	77
V.1.1. <i>Granulométrie</i>	77
V.1.1.1. Résultats.....	77
V.1.1.2. Interprétations	77
V.1.2. <i>Humidité</i>	78
V.1.2.1. Résultats.....	78
V.1.2.2. Interprétations	78
V.1.3. <i>Analyse des hydrocarbures dans les eaux</i>	78
V.1.3.1. Résultats.....	78
V.1.3.1.1. Concentration de HCT dans les sites A1, C1, C2 et C3 en 2010.....	78
V.1.3.1.2. Concentration de HCT dans les sites A1, C1, C2 et C3 en 2012.....	79
V.1.3.2. Interprétations	80
V.1.3.3. Conclusion	80
V.1.4. <i>Analyses des HCT et des HAP dans les sols</i>	81
V.1.4.1. Analyses des hydrocarbures totaux	81
V.1.4.1.1. Résultats.....	81
V.1.4.1.2. Interprétations	81
V.1.4.2. Analyse globale en Hydrocarbures aromatiques polycycliques	81
V.1.4.2.1. Résultats.....	81

V.1.4.2.2. Observations.....	83
V.1.4.2.2.1. Tableaux.....	83
V.1.4.2.2.2. Diagrammes.....	83
V.1.4.2.2.2.1. Variations de concentration des HAP et HCT dans le site A en fonction des profondeurs pendant la saison sèche.....	84
V.1.4.2.2.2.2. Variations de concentration des HAP et HCT dans le site B en fonction de profondeur pendant la saison sèche.....	85
V.1.4.2.3. Conclusion	86
V.1.4.3. Résultat par famille des HAP.....	86
V.1.4.3.1. Analyses des HAP pendant la saison sèche	87
V.1.4.3.1.1. Distribution des HAP par familles (nombre de cycles dans la zone A et B à 1m de profondeur pendant la saison sèche	87
V.1.4.3.1.1.1. Résultat.....	87
V.1.4.3.1.1.2. Observations.....	88
V.1.4.3.1.1.3. Interprétations	89
V.1.4.3.1.1.3.1. Diagramme d'inertie totale.....	89
V.1.4.3.1.1.3.2. Nuage des points et répartition des individus sur le plan principal 1&2.....	89
V.1.4.3.1.1.3.3.1. Étude des axes F1 et F2	90
V.1.4.3.1.1.3.3.2. Étude des axes F1 et F3	91
V.1.4.3.1.1.3.4. Études des individus.....	92
V.1.4.3.1.1.3.4.1. Plan 1 : 2	92
V.1.4.3.1.1.3.4.2. Plan 1 : 3	92
V.1.4.3.1.1.4. Conclusion	92
V.1.4.3.1.2. Distribution des HAP par familles dans la zone A et B à 2m de profondeur pendant la saison sèche	93
V.1.4.3.1.2.1. Résultat.....	93
V.1.4.3.1.2.2. Observations.....	93
V.1.4.3.1.2.3. Interprétations	94
V.1.4.3.1.2.3. 1. Diagramme d'inertie totale.....	94
V.1.4.3.1.2.3. 2. Nuage des points et répartition des individus sur le plan principal 1&2.....	95
V.1.4.3.1.2.3. 3. Études des variables.....	95
V.1.4.3.1.2.3. 3.1. Étude des axes F1et F2	95
V.1.4.3.1.2.3. 3.2. Étude des axes F1et F3	96
V.1.4.3.1.2.3. 4. Études des individus.....	97
V.1.4.3.1.2.3. 4.1. Plan 1 : 2	97
V.1.4.3.1.2.3. 4.2. Plan 1 : 3	97
V.1.4.3.1.2.4. Conclusion	97
V.1.4.3.1.3. Distribution des HAP par familles (nombre de cycles) dans la zone A et B à 3m de profondeur pendant la saison sèche	98
V.1.4.3.1.3.1. Résultat.....	98
V.1.4.3.1.3.2. Observations.....	99

V.1.4.3.1.3.3. Interprétations	99
V.1.4.3.1.3.3.1. Diagramme d'inertie totale.....	99
V.1.4.3.1.3.3.2. Nuage des points et répartition des individus sur le plan principal 1&2.....	100
V.1.4.3.1.3.3.3. Études des variables.....	100
V.1.4.3.1.3.3.3. 1. Étude des axes F1et F2	100
V.1.4.3.1.3.3.3. 2. Étude des axes F1et F3	101
V.1.4.3.1.3.3.4. Études des individus	102
V.1.4.3.1.3.3.4.1. Plan 1 : 2	102
V.1.4.3.1.3.3.4.2. Plan 1 : 3	102
V.1.4.3.1.3.4. Conclusion	102
V.1.4.3.2. Concentration des HAP pendant la saison humide	103
V.1.4.3.2.1. Distribution des HAP par familles dans la zone A et B à 1m de profondeur pendant la saison humide	103
V.1.4.3.2.1.1. Résultats.....	103
V.1.4.3.2.1.2. Observations.....	104
V.1.4.3.2.1.3. Interprétations	104
V.1.4.3.2.1.3.1. Diagramme d'inertie totale.....	104
V.1.4.3.2.1.3.2. Nuage des points et répartition des individus sur le plan principal 1&2.....	105
V.1.4.3.2.1.3.3. Études des variables.....	105
V.1.4.3.2.1.3.3.1. Étude des axes F1 et F2	105
V.1.4.3.2.1.3.3.2. Étude des axes F1et F3	106
V.1.4.3.2.1.3.4. Études des individus.....	107
V.1.4.3.2.1.3.4.1. Plan 1 : 2	107
V.1.4.3.2.1.3.4.2. Plan 1 : 3	107
V.1.4.3.2.1.4. Conclusion	107
V.1.4.3.2.2. Distribution des HAP par familles dans la zone A et B à 2m de profondeur pendant la saison humide	108
V.1.4.3.2.2.1. Résultats.....	108
V.1.4.3.2.2.2. Observations.....	108
V.1.4.3.2.2.3. Interprétations	109
V.1.4.3.2.2.3.1. Diagramme d'inertie totale.....	109
V.1.4.3.2.2.3.2. Nuage des points et répartition des individus sur le plan principal 1&2.....	109
V.1.4.3.2.2.3.3. Études des variables.....	110
V.1.4.3.2.2.3.3.1. Étude des axes F1et F2	110
V.1.4.3.2.2.3.3.2. Étude des axes F1 et F3	111
IV.1.4.3.2.2.3.4. Etudes des individus.....	112
V.1.4.3.2.2.3.4.1. Plan 1 : 2	112
V.1.4.3.2.2.3.4.2. Plan 1 : 3	112
V.1.4.3.2.2.3. Conclusion	112

V.1.4.3.2.3. Distribution des HAP par familles (nombre de cycles) dans la zone A et B à 3m de profondeur pendant la saison humide	113
V.1.4.3.2.3.1. Résultats.....	113
V.1.4.3.2.3.2. Observations.....	113
V.1.4.3.2.3.3. Interprétations.....	114
V.1.4.3.2.3.3.1. Diagramme d'inertie totale.....	114
V.1.4.3.2.3.3.2. Nuage des points et répartition des individus sur le plan principal 1&2.....	115
V.1.4.3.2.3.3.3. Études des variables.....	115
V.1.4.3.2.3.3.3.1. Étude des axes F1et F2	115
V.1.4.3.2.3.3.3.2. Etude des axes F1et F3	116
V.1.4.3.2.3.3.4. Etudes des individus	117
V.1.4.3.2.3.3.4.1. Plan 1 : 2	117
V.1.4.3.2.3.3.4.2. Plan 1 : 3	117
V.2. PROCEDES DE TRAITEMENT DES SOLS POLLUES DE LA SOCIETE FLUID EVENT.....	118
V.2.1. <i>Présentation du processus</i>	119
V.2.1.1. Mélange	120
V.2.1.2. Constitution de l'andain	122
V.2.1.4. Traitement.....	124
V.2.1.5. Retournement.....	124
V.2.1.6. critères de sortie de maturation	126
V.2.2. <i>Présentation d'un traitement sur un lot considéré (lot J)</i>	126
V.2.2.1. Planning.....	126
V.2.2.2. Dosages des composantes du traitement.....	126
V.2.2.3. Variation de température.....	126
V.2.2.4. Variation de concentration des HCT	130
V.2.2.4.1. Résultats.....	130
V.2.2.4.2. Courbes de variation des HCT en fonction du temps	131
V.2.2.4.3. Observations et conclusion.....	131
V.2.3. <i>Approche de modélisation</i>	131
V.2.3.1. Le bioréacteur	131
V.2.3.2. Réacteur fermé	132
V.2.3.3. Estimation de la constante de vitesse de réaction $Khct$	133
V.2.3.4. Optimisation du traitement des boues par la méthode des plans d'expériences	136
V.2.3.4.1. Présentation de l'étude.....	136
V.2.3.4.2. Analyse des données	136
V.2.3.3.3. Calculs des effets et interactions	137
V.2.3.4.4. Intervalle de confiance des effets	138
V.2.3.4.5. Analyse de la variance / Validation du modèle linéaire : Test de Fischer-Snédecor.....	140
V.2.3.4.6. Conclusion	140
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	142

ANNEXES	145
<i>ANNEXE 1 : NADPH ; NICOTINAMIDE ADENINE DI NUCLEOTIDE PHOSPHATE</i>	A
ANNEXE 2 : EXTRAITS DES RESULTATS SUR LES CONCENTRATIONS DES HAP DANS LE SOL DU SITE A ET B. TENEUR EN 16 HAP DE LA LISTE US-EPA DANS LA ZONE A PENDANT LA SAISON SECHE.....	B
ANNEXE 3 : PROGRAMME XLSTAT SUR LA DISTRIBUTION DES HAP PAR FAMILLES (NOMBRE DE CYCLES) DANS LA ZONE A ET B A 1M DE PROFONDEUR PENDANT LA SAISON SECHE	J
ANNEXE 4 : ESTIMATION DE LA CONSTANTE DE VITESSE K_M	R
ANNEXE5 : TABLE DE LA LOI DE STUDENT – TEST T	S
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	U

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Les 16 HAP sélectionnés par l'agence de protection de l'environnement américaine comme polluants prioritaires.....	7
Figure 2 : Métabolisme de BaP dans des cellules des mammifères	11
Figure 3: Mécanisme de transport des hydrocarbures après un déversement à la surface du sol.	13
Figure 8 : Biodégradation aérobie d'un noyau benzénique.....	37
Figure 9 : Biodégradation anaérobie d'un noyau benzénique en présence de nitrate.....	37
Figure 10 : Métabolisme de dégradation du Naphtalène par <i>Pseudomonas</i> sp. et <i>Acinetobacter calcoaceticus</i> . 41	
Figure 11 : Biodégradation de l'anthracène par le <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	43
Figure 12 : Biodégradation du Pyrène par <i>Mycobacterium</i> sp.	44
Figure 13 : Métabolisme du phénanthrène par des champignons	46
Figure 14 : Activation de la réaction de biodégradation anaérobie du naphtalène par l'addition de CO ₂	47
Figure 15 : Biodégradation du naphtalène par voie réductrice.....	48
Figure 16 : La vitesse de réaction v selon la concentration du substrat $[S]$ selon Michaelis Menten	51
Figure 17 : Ordres cinétiques de dégradation microbienne	54
Figure 18 : Présentation des sites A1, C1, C2 et C3 dans la zone A	60
Figure 19 : Schéma du traitement.....	75
Figure 20 (b) : Courbe de variation des concentrations des HCT dans le site A1, C1, C2, C3 en 2012	80
Figure 21 (a) Courbe et (b) diagramme : Variation de concentration des HAP/HCT dans le site A en fonction des profondeurs pendant la saison sèche.....	84
Figure 22 (c) Courbe et (d) diagramme : Variation de concentration des HAP/HCT dans le site B en fonction des profondeurs pendant la saison sèche.....	85
Figure 23 : Profil de concentration par famille de HAP pour les sols pollués des sites A et B à 1m de profondeur pendant la saison sèche	88
Figure 24 : Profil de concentration par famille de HAP pour les sols pollués des sites A et B à 2m de profondeur pendant la saison sèche	93
Figure 25 : Profil de concentration par famille de HAP pour les sols pollués des sites A et B à 3m de profondeur pendant la saison sèche	98
Figure 26 : Profil de concentration par famille de HAP pour les sols pollués des sites A et B à 1m de profondeur pendant la saison humide	103
Figure 27 : Profil de concentration par famille de HAP pour les sols pollués des sites A et B à 2m de profondeur pendant la saison humide	108
Figure 28 : Profil de concentration par famille de HAP pour les sols pollués des sites A et B à 3m de profondeur pendant la saison humide	113
Figure 29 : Organigramme du procédé du traitement.	119
Figure 30 (a) et (b) : Mélange des constituants du compost.....	121
Figure 31 (a) et (b) : Mise en maturation du compost après le mélange	123
Figure 32 (a) et (b) : Retournement du compost.	125
Figure 33 : Courbe de variation de température au cours du traitement	129
Figure 36 : Courbe de variation de concentration des HCT en fonction du temps	131
$[S]$: concentration en HCT mesurée au cours du traitement	135
V : vitesse de réaction calculée (Annexe 4).....	135
Figure 35 : Courbe de Lineweaver-Burk.....	135

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Classification des boues selon l'unité en siccité.....	2
Tableau 2 : Comportement des hydrocarbures dans l'acide sulfurique et dans l'eau.....	4
Tableau 3 : Différentes propriétés physico chimiques des 16 HAP.....	6
Tableau 4 : Quantités des trois HAP (Fluorène, Fluoranthène et Pyrène) dans l'air, dans les eaux et dans les sols.....	8
Tableau 5 : Caractéristiques physico-chimiques et durées de demi-vie des principaux HAP.....	9
Tableau 6 : Toxicité des hydrocarbures aromatiques polycycliques.....	10
Tableaux 7 (a) et (b) : Valeurs de d et de σ_g utilisés.....	15
Tableau 8 : Valeurs de F , K et R utilisées.....	16
Tableau 9 : Risques de contamination des nappes phréatiques et de propagation des hydrocarbures volatils dans l'atmosphère.....	21
Tableau 10 : Les activités génératrices liées à l'utilisation des hydrocarbures, ainsi que les différents types d'hydrocarbures couramment utilisées avec leurs caractéristiques à Madagascar.....	22
Tableau 11 : Les facteurs les plus déterminants de la pollution en hydrocarbures à Madagascar.....	23
Tableau 12 (a), (b) et (c) : Les principes et les étapes utilisées pour les différentes voies d'élimination des hydrocarbures.....	27
Tableau 13 : Les différentes méthodes de traitement biologique des hydrocarbures.....	31
Tableau 14 : La biodégradabilité et les facteurs de biodégradabilité des principaux polluants organiques.....	32
Tableau 15 : Les différentes souches bactériennes responsables de la dégradation des HAP.....	40
Tableau 16 : Informations sur les matériaux étudiés.....	59
Tableau 17 : Caractéristiques des échantillons des sols et des eaux des sites.....	61
Tableau 18 (a) et (b) : Granulométrie des sols étudiés dans la zone A et B.....	77
Tableau 19 (a) et (b) : Humidité des sols étudiés dans la zone A et B.....	78
Tableau 20 : Concentration de HCT en ppm dans les sites A1, C1, C2 et C3 pour l'année 2010.....	79
Tableau 21 : Concentration de HCT en ppm dans les sites A1, C1, C2 et C3 pour l'année 2012.....	79
Tableau 22 : Concentrations en hydrocarbures dans l'eau de la zone A et dans la zone B.....	81
Tableau 23 (a), (b), (c) et (d) : Concentrations des HAP dans les sols des sites A, et B pendant la saison sèche et pendant la saison humide.....	83
Tableau 24 (a) et 24 (b) : Distribution des HAP par familles (nombre de cycles) dans les sols des sites A, et B pendant la saison sèche et pendant la saison humide.....	87
Tableau 25 : Concentrations des HAP par famille (nombre de cycles) dans la zone A et B à 1m de profondeur pendant la saison sèche.....	88
Tableau 26 : Concentrations des HAP par famille (nombre de cycles) dans la zone A et B à 2m de profondeur pendant la saison sèche.....	93
Tableau 27 : Concentrations des HAP par famille (nombre de cycles) dans la zone A et B à 3m de profondeur pendant la saison sèche.....	98
Tableau 28 : Concentrations des HAP par famille (nombre de cycles) dans la zone A et B à 1m de profondeur pendant la saison humide.....	103
Tableau 29 : Concentrations des HAP par famille (nombre de cycles) dans la zone A et B à 2m de profondeur pendant la saison humide.....	108
Tableau 30 : Concentrations des HAP par famille (nombre de cycles) dans la zone A et B à 3m de profondeur pendant la saison humide.....	113
Tableau 31 : Dosage des constituants du compost.....	122
Tableau 32 : Planning du traitement d'un lot en 2011.....	126
Tableau 33 : Dosage des constituants du compost d'un lot donné en 2011.....	126
Tableau 34 : Valeurs journalières des températures du compost pendant le traitement.....	129
Tableau 35 : Taux de conversion des hydrocarbures totaux au cours du traitement.....	130
Tableau 37 : Présentation de l'étude par plan d'expérience.....	136

<i>Tableau 38 : Conditions expérimentales</i>	<i>136</i>
<i>Dans ce tableau, le niveau 0 des facteurs correspond aux conditions expérimentales des dosages habituels. ..</i>	<i>137</i>
<i>Tableau 39 : matrice expérimentale</i>	<i>137</i>
<i>Tableau 40 (a) et (b) : Tableau de la matrice des effets et interactions.....</i>	<i>138</i>
<i>Tableau 41 : Tableau contenant les résidus</i>	<i>138</i>
<i>Tableau 42 (a), (b) et (c) : Test de STUDENT.....</i>	<i>139</i>
<i>Tableau 43 (a) et (b) : Intervalle de confiance.....</i>	<i>140</i>
<i>Tableau 44 : Test de FISCHER – SNÉDECOR.....</i>	<i>140</i>

ABREVIATIONS

ACP : Analyse en composantes principales

ADN : Acide désoxyribonucléique

API : American Petroleum Institute

ARN : Acide ribonucléique

BETEX : Benzène, toluène, éthyl benzène et xylène

CMR : Cancérogène Mutagène Reprotoxique

cr : contribution relative

FE : Fluid Event

GRT : Galana Raffinerie Terminale

HAP : Hydrocarbures aromatiques polycycliques

HCT : Hydrocarbures totaux

HP : Hydrocarbures pétroliers

K_{ow} : coefficients de partage octanol/eau

K_M : constante de Michaelis Menten

MA : Méthode Approuvée

MS : Matière sèche

NADPH : Nicotinamide adénine di nucléotide phosphate

OMH : Office Malgache des hydrocarbures

OMS : Organisation mondiale de la santé

PCB : Poly chlorobenzène

PCE : Perchloroéthylène

pH : Potentiel hydrogène

qlt : qualité

TCA : Trichloroéthane

TCE : Trichloréthylène

INTRODUCTION GENERALE

Madagascar possède quelques gisements de pétrole. Des activités concernant ce produit ont déjà existé dans notre pays depuis 1964. La première société travaillant sur le pétrole était la SMR Société Malgache de Raffinage (SMR) actuellement la Galana Raffinerie Terminale (GRT). Par ailleurs, une société vient de s'installer à Madagascar actuellement pour l'exploitation du pétrole à Morondava.

L'utilisation des produits pétroliers sous formes d'hydrocarbures s'étend sur plusieurs applications : construction des routes, carburant, lubrifiant, source d'énergie, etc. les hydrocarbures se présentent à l'état : solide, liquide ou gazeux. Certain type de ces composés organiques est toxique, très mobile et persistant. La présence des hydrocarbures dans le sol, dans l'air et dans l'eau suite à des déversements accidentels et/ou opérationnels, mineurs ou importants, constitue un risque, non seulement pour l'environnement ou l'écosystème, mais surtout pour la vie humaine. Ces observations sur la présence des hydrocarbures dans le milieu naturel sont strictement liées à l'élimination de ces composés organiques dangereux.

La législation exige le traitement des milieux naturels et opérationnels à l'égard d'une forte concentration de ce composé polluant chronique à priori très cancérigène. A ce propos, il existe diverses techniques permettant l'élimination des composés organiques de ce type à savoir des procédés physiques, des procédés chimiques et des procédés biologiques.

Le présent travail a pour objet de proposer un système de traitement des boues et /ou des sols pollués en hydrocarbures et d'aborder le problème de l'optimisation d'un procédé de traitement.

Dans notre cas, les matrices étudiées pour mettre en évidence ces polluants organiques sont les eaux et les sols d'une industrie ayant travaillé sur le raffinage du pétrole et le transport. A cet effet, la technologie utilisée pour l'élimination des hydrocarbures totaux est le procédé bioremediation/bioventilation.

Nous allons aborder dans la première partie la synthèse bibliographique concernant les hydrocarbures dans laquelle le premier chapitre nous présente les boues et les sols pollués. Dans le deuxième chapitre, rappelons les caractéristiques, les spécificités des hydrocarbures ainsi que les origines des pollutions en hydrocarbures à Madagascar. Le troisième chapitre détaille les différentes voies d'éliminations des hydrocarbures dans les boues et/ ou sols pollués.

Dans la deuxième partie composée de deux chapitres IV et V, nous allons montrer les résultats expérimentaux. Le quatrième chapitre illustre les matériels et les méthodes pour la réalisation de ce travail.

Dans le dernier chapitre, nous abordons les différents outils mathématiques utilisés pour montrer le mode de distribution des concentrations des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les sites étudiés par un traitement statistique de l'analyse en composantes principales et pour déterminer les conditions optimales pour notre procédé de traitement des sols pollués.

PARTIE 1 : SYNTHES BIBLIOGRAPHIQUES

CHAPITRE I. BOUES ET SOLS POLLUÉS

Les boues sont considérées comme des résidus, retirés de la phase liquide, d'origine organique ou minérale, solide, liquide ou pâteuse. Cependant, les boues sont constituées en général par de la matière organique (des polysaccharides, des protéines et des acides aminés, etc.), d'éléments fertilisants (le soufre, l'azote, le phosphore, etc.), de contaminants chimiques organiques et inorganiques (les hydrocarbures, les poly chlorobenzènes, les éléments en traces métalliques comme le cuivre, le zinc, le chrome, le mercure, le nickel, etc.), des microorganismes pathogènes ou non (les virus, les bactéries, les protozoaires, les champignons, les helminthes, etc.).

I-1- Caractéristiques des boues

Selon Chassande C *et al.* en 2000, une boue est caractérisée par :

- La concentration en éléments polluants,
- Le pH,
- La concentration en matière sèche (MS) exprimée en g/L pour les boues liquides, ou en siccité (% en poids de MS).

En considérant la relation matière sèche/eau, plusieurs classes des boues sont distinguées, à savoir :

- boues organiques hydrophiles,
- boues huileuses hydrophiles (raffinerie, mécanique),
- boues huileuses hydrophobes (laminage),
- boues minérales hydrophiles (eaux superficielles, traitement de surface, tannerie),
- boues minérales hydrophobes (forage, eaux superficielles, lavage de gaz),
- boues fibreuses (papeterie, ...)

Le tableau 1 suivant affiche leur classification selon l'unité en siccité.

Siccité (% en poids de MS)	Catégorie
6% - 10%	boues liquides
10% - 30%	boues pâteuses
30% - 90%	boues solides
90% <	boues sèches

Tableau 1 : Classification des boues selon l'unité en siccité

Selon ce tableau, les % en siccité varient en fonction des catégories des boues (de 6% à 90%)

I.2. Différents types de boues

Les boues constituent des déchets, quelques soient leurs caractéristiques (Chassande C *et al.* en 2000) telles :

- Les boues de station d'épuration industrielle physico chimique,
- Les boues d'hydrocarbures et de fond de cuve issues du curage de cuves à fioul inutilisées,
- Les boues de curage des séparateurs d'hydrocarbures, débourbeurs, dégraisseurs situés, notamment, en prétraitement avant le rejet en milieu naturel et/ou dans les réseaux des eaux pluviales,
- Les boues de station d'épuration urbaine ou d'industrie agroalimentaire issues du traitement biologique des effluents non conformes pour être épandues,
- Les boues de curage et de matières de vidanges non épandables sont issues de l'entretien des réseaux d'assainissement urbains et industriels (curage des réseaux) ou des installations d'assainissement autonome (fosse septique),
- Les boues d'usinage dangereuses issues du raffinage du pétrole.
- Les boues provenant du traitement in situ des effluents contenant des substances toxiques.

I.3.Utilisation des boues traitées

Le traitement des boues apporte de nombreux avantages, non seulement en tant qu'intérêts économiques sur la valorisation agricole (épandage agricole) mais surtout en intérêts environnementaux.

I.4.Sols pollués

Du point de vue environnemental, un sol pollué contient une concentration anormale de substances chimiques potentiellement dangereuses autant pour la vie humaine que pour la faune et la flore. Quand les polluants chimiques sont présents à la surface des sols, il est probable qu'en contact avec le sol ils subissent une grande variété de mécanismes d'élimination comme l'évaporation, la photo décomposition, l'adsorption, la percolation, la dégradation bactérienne (DE BORGER R *et al*), etc. par conséquent, il peut y avoir de variation de composition chimique en ce qui concerne les éléments majeurs du sol. Les métaux, par exemple, sont retenus dans l'horizon superficiel, soit par insolubilisations, soit par fixation sur le complexe d'échange du sol. Parallèlement à cela, un site pollué présente une répercussion susceptible de provoquer une nuisance ou un risque pérenne pour l'environnement.

CHAPITRE II. LES HYDROCARBURES

Les hydrocarbures sont des composés organiques provenant de la distillation du pétrole brute, contenant essentiellement des atomes de carbone C et d'hydrogène H et possédant une formule brute de type C_nH_m , où n et m sont deux entiers naturels. Les hydrocarbures sont inflammables, ils servent de combustibles ou carburants, lubrifiants ou diluants. Il n'existe toujours pas de norme restrictive sur ce type de polluant.

II.1. Les différents types d'hydrocarbures

Il existe cinq types d'hydrocarbures : les hydrocarbures aliphatiques (CH_4 , C_3H_8 , $C_2H_6...$), les hydrocarbures alicycliques (cycloalcanes, cycloalcènes, terpènes $C_{10}H_{16}...$), les hydrocarbures aromatiques simples (benzène, alkyl benzène..), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (naphtalène, acénaphthylène...), les hydrocarbures aromatiques soufrés (thiophènes).

Les hydrocarbures sont utilisés pour la synthèse de nombreux matériaux comme les bitumes et asphaltes, polymères (matières plastiques, fibres synthétiques (Nylon)), résines de synthèse, solvants (peintures, colles,...), engrais, pesticides, produits pharmaceutiques, détergents et détachants, produits d'hygiène et cosmétiques. En particulier dans le cas des produits pétroliers, ils sont des mélanges complexes pouvant contenir des centaines d'hydrocarbures différents, ayant des concentrations variables et dont plusieurs sont non identifiés. Par exemple : la composition de l'essence fraîche varie selon l'origine du pétrole brut de départ et le procédé de fabrication; plusieurs centaines de produits différents, allant du propane aux composés aromatiques ayant dix carbones, de même que certains additifs peuvent en faire partie. Bien que les produits pétroliers contiennent des traces de composés polaires, tels que les mercaptans, les alcools, les phénols, les indoles, les pyrroles, etc., ils sont constitués majoritairement d'hydrocarbures non polaires. Lorsqu'ils sont rejetés dans l'environnement, leurs constituants sont altérés par des mécanismes de biodégradation, d'évaporation, de lixiviation. Les hydrocarbures ont une solubilité variable dans l'eau et sont plus au moins réactifs vis-à-vis de l'acide sulfurique.

Le tableau 2 suivant montre le comportement des hydrocarbures dans l'acide sulfurique et dans l'eau

Hydrocarbures	Réactivité H_2SO_4	Solubilité dans l'eau
Aliphatiques $C_n H_{2n+2}$	Peu réactifs	Insolubles
Cycloparaffiniques $C_n H_{2n}$	Assez peu réactifs	Assez insolubles
Aromatiques	Très réactifs	Très solubles

Tableau 2 : Comportement des hydrocarbures dans l'acide sulfurique et dans l'eau

II.2.Toxicité des hydrocarbures

Les impacts environnementaux de la combustion des hydrocarbures sont considérables, dont entre autres : la pollution atmosphérique, l'augmentation de l'effet de serre. Les effets nocifs de ce type de composé organique ne s'arrêtent pas à l'environnement. Par exemple, la pollution provoquée par l'automobile cause de nombreuses maladies et de morts prématurés, en raison des émissions de polluants aériens comme les hydrocarbures. D'autres recherches ont montré le pouvoir mutagène des eaux polluées en hydrocarbures. Une étude a été réalisée sur une plante herbacée connue sous le nom d'*Allium cepa*. Un test de mutation chromosomique a été effectué chez les cellules d'*Allium cepa* exposées aux eaux de la rivière Guaecá, localisée dans la ville de São Sebastião, au Brésil, qui a ses eaux polluées suite à une fuite de canalisation pétrolière. Les analyses ont montré des effets clastogéniques (formation de chromosome) et des effets d'anneaux eugéniques (perte de chromosome) pour les racines exposées aux eaux polluées du fleuve Guaecá, en plus de l'induction de la mort cellulaire. Probablement, tous les effets observés ont été incités par les hydrocarbures provenant de la fuite de pétrole.

En toxicologie, il est distingué trois sortes d'hydrocarbures, telles :

- les hydrocarbures aliphatiques,
- les hydrocarbures alicycliques¹,
- les hydrocarbures aromatiques simples, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les hydrocarbures aromatiques soufrés

Les hydrocarbures aliphatiques sont asphyxiants et attaquent le système nerveux central, la peau et les poumons, de même les hydrocarbures alicycliques et les hydrocarbures aromatiques provoquent aussi des effets similaires : le leucoma convulsif, l'aplasie, les leucémies, les cancers cutanés les cancers pulmonaires et les cancers de la vessie.

II.3. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques HAP

II.3.1. Structures

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques sont des composés organiques à base de carbone et d'hydrogène de formule brute C_nH_m . En général, ils sont constitués de deux ou de plusieurs noyaux aromatiques condensés (Menzie *et al.* 1992 ; Li et Chen, 2002), leur structure est plane, rigide, non polaire. La présence des noyaux aromatiques confère aux HAP une propriété hydrophobe, c'est-à-dire ils ne persistent pas facilement dans l'eau, cette hydrophobicité augmente avec le nombre de cycles aromatiques, alors que leur solubilité et leur volatilité diminuent. Les HAP dont les noyaux aromatiques au nombre entre deux et dix sont présents dans le milieu aquatique, ils se présentent sous forme de mélange dans l'environnement, et on peut rencontrer plus de 1000 HAP selon leur structure.

¹ Hydrocarbure alicyclique : composé organique qui est à la fois aliphatique et cyclique. Il peut contenir un ou plusieurs cycles sans hétéroatomes qui peuvent être saturés ou insaturés mais qui n'ont pas de caractère aromatique

Le tableau 3 suivant présente les 16 HAP les plus étudiés, avec leurs caractéristiques (US EPA, 1986).

HAP	Nombre de cycles	Masse Molaire g/mol	Solubilité maximale µg/L	Point de fusion °C	Point d'ébullition °C	Hydrophobie log K _{ow}
Naphtalène	2	128,2	30 000	80	218	3,35
Acénaphtylène	3	152,2	3 930	82	270	4,07
Acénaphène	3	154,2	3 470	93	279	3,92
Fluorène	3	166,2	1 980	116	294	4,18
Phénanthrène	3	178,2	1 290	100	338	4,52
Anthracène	3	178,2	70	216	340	5,54
Fluoranthène	4	202	260	107	383	5,22
Pyrène	4	202	140	150	393	5,18
Chrysène	4	228,2	2	254	441	5,79
Benzo[a]anthracène	4	228,2	14	156	435	5,61
Benzo[a]pyrène	5	252	3,8	179	496	5,98
Benzo[b] Fluoranthène	5	252	1,2	-	-	6,57
Benzo[k] Fluoranthène	5	252	0,6	-	-	6,84
Dibenzo [a, h] Anthracène	5	278	0,5	-	-	5,97
Indéno [1, 2, 3, c, d] Pyrène	6	276	0,3	-	-	7,66
Benzo[g,h,i]Pérylène	6	276	0,1	-	-	7,23

Tableau 3 : Différentes propriétés physico chimiques des 16 HAP

La figure 1 suivante montre la structure de quelques HAP les plus reconnus (US EPA)

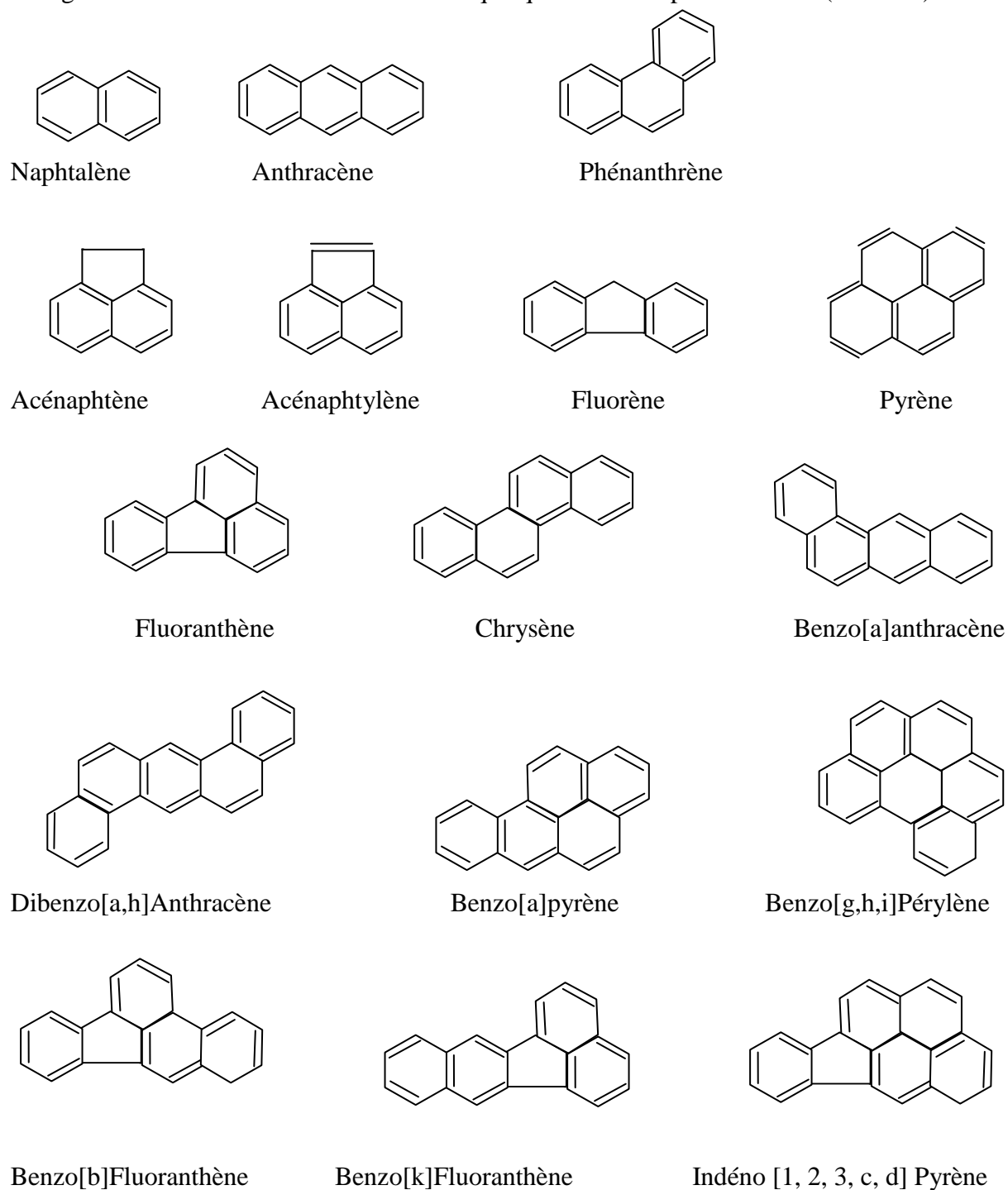


Figure 1: Les 16 HAP sélectionnés par l'agence de protection de l'environnement américaine comme polluants prioritaires.

II.3.2. Origine et toxicité des hydrocarbures aromatiques polycycliques

Les HAP par rapport aux autres types d'hydrocarbures sont très toxiques et persistants

II.3.2.1. Origine des hydrocarbures aromatiques polycycliques

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques proviennent de la combustion incomplète des matières organiques carbonées (Samanta *et al.* 2002). Les formations des HAP sont, d'une part, d'origines pyrolytiques c'est à dire par combustion, majoritairement de source anthropique, mais aussi des feux naturels et des éruptions volcaniques (Juhasz *et al.* 2000 ; Wilcke, 2000), et d'autre part, d'origine, diagénétiques (créés dans le processus de transformation des sédiments en roches sédimentaires) et, enfin, d'origine pétro-génique (formation de roches). A noter que la source primordiale des HAP dans l'environnement est d'origine pyrolytique anthropique (Menzie *et al.* 1992). les hydrocarbures aromatiques polycycliques pyrolytiques sont générés par des processus de combustion incomplète de la matière organique à haute température. Les mécanismes de leur formation font intervenir la production de radicaux libres, par pyrolyse à haute température (supérieure à 500°C) de la matière fossile (pétrole, fioul, matières organiques...) dans des conditions déficientes en oxygène. Les HAP d'origine pyrolytique proviennent de la combustion du carburant automobile surtout le diesel (Rababah et Matsuzawa, 2002), de la combustion domestique (charbon, bois...), de la production industrielle (aciérie, alumineries...), de la production d'énergie (centrale électrique utilisant des pétroles ou charbon) (Hill et Goshal, 2002).

II.3.2.2. Toxicité des hydrocarbures aromatiques polycycliques

Les HAP sont omniprésents, il est possible de les retrouver dans l'eau, dans le sol, dans l'air, et même dans l'organisme, cependant, certains d'entre eux sont persistants.

Le tableau 4 suivant présente la quantité des trois HAP (Fluorène, Fluoranthène et Pyrène) dans l'air, dans les eaux et dans les sols selon l'estimation de l'HSDB (Hazardous Substances Data Bank, 2001) et l'OMS IPCS (World Health Organisation, International Program on Chemical Safety).

Milieu	Concentrations		
	Fluorène	Fluoranthène	Pyrène
Air	< 5 ng.m ⁻³	≈1 ng.m ⁻³	≈2 ng.m ⁻³
Eaux de surface	< 2 ng.L ⁻¹		< 15 ng.L ⁻¹
Eaux de pluie	< 50 ng.L ⁻¹	< 50 ng.L ⁻¹	< 50 ng.L ⁻¹
Eaux souterraines	< 0,1 µg.L ⁻¹	< 200 ng.L ⁻¹	
Sol	< 10 µg.kg ⁻¹	< 40 mg.kg ⁻¹	< 20 mg.kg ⁻¹
Sédiments	< 500 µg.kg ⁻¹	< 1 mg.kg ⁻¹	

Tableau 4 : Quantités des trois HAP (Fluorène, Fluoranthène et Pyrène) dans l'air, dans les eaux et dans les sols

Certains HAP sont volatiles et certains s'infiltrant dans le sous-sol et peuvent atteindre les eaux souterraines. On estime que 90 % des HAP émis dans l'atmosphère sont stockés dans les sols. (Wild et Jones (1995))

Le tableau 5 suivant présente la durée de demi-vie des HAP dans l'environnement (ADEME, 1995b et Girard *et al.* 2005).

HAP	Nombre de cycles	Solubilité ppm	Durées de demi-vie en jours ou années
Naphtalène	2	33	16-48j
Acénaphène	3	-	-
Acénaphylène	3	-	-
Fluorène	3	1,685	32 j - 60j
Phénanthrène	3	1,6	16 j - 200j
Anthracène	3	0,075	50j - 1,3a
Fluoranthène	4	0,265	140j - 1,2a
Pyrène	4	0,175	210j - 5,2a
Benzo[a]anthracène	4	0, 01	102 j - 1,9 a
Chrysène	4	0, 006	1a - 2,7 a
Benzo[b]fluoranthène	5	nd	360 j - 1,7 a
Benzo[k]fluoranthène	5	nd	2,5 a - 5,9 a
Benzo[a]pyrène	5	0, 002	57 j - 1,5 a
Indéno (1, 2,3-cd) pyrène	6	nd	1,6 a - 2 a
Benzo [ghi] Pérylène	6	nd	0,25 à - 1,8 a
Dibenzo (a, h) anthracène	5	nd	361 j - 2,6 a

Tableau 5 : Caractéristiques physico-chimiques et durées de demi-vie des principaux HAP

Les HAP sont des véritables dangers pour l'environnement et la santé humaine. Leur hydrophobicité présente un risque toxicologique, si leur concentration et leur mobilité sont importantes dans le corps humain. De nombreux HAP comme le benzo(a)pyrène, benzo(a)anthracène, chrysène, benzo(b) fluoranthène...sont cancérigènes. En effet, la toxicité d'une molécule d'HAP est différente lorsqu'elle est seule ou en mélange, il y a donc une toxicité plus élevée du Fluorène lorsqu'il est en mélange avec du phénanthrène (Renoux *et al.* (1999)). Dans l'organisme, les HAP deviennent toxiques après oxydation enzymatique, laquelle conduit à la formation des métabolites électrophiles solubles. Les métabolites, à leur tour, forment des adduits sur les acides nucléiques ARN, ADN et sur les protéines et provoquent une perturbation sur le mécanisme de division cellulaire et à la formation de tumeurs (Szeliga *et al.* 1998).

Le tableau 6 suivant montre la toxicité des HAP au niveau des cellules humaines (IARC ; EPA-TSCA).

HAP	Toxicité	Cancérogénèse	Mutagenèse	Rapporté dans
Naphtalène	Modérée	Non confirmée		EPA- TSCA
Acénaphène	Modérée		Constatée	EPA- TSCA
Acénaphthylène	Modérée		Constatée	EPA- TSCA
Fluorène	Faible		Constatée	EPA-TSCA, IARC
Phénanthrène	Modérée		Constatée	EPA-TSCA, IARC
Anthracène	Modérée		Constatée	EPA-TSCA, IARC
Fluoranthène	Modérée	Non confirmée	Constatée *	EPA-TSCA, IARC
Pyrène	Modérée	Non confirmée	Constatée *	EPA-TSCA, IARC
Chrysène		Confirmée	Constatée ^{*2}	EPA-TSCA, IARC
Benzo[b]fluoranthène		Confirmée	Constatée	IARC
Benzo[k]fluoranthène		Confirmée	Constatée	IARC
Benzo[a]pyrène	Elevée	Confirmée	Constatée *	EPA-TSCA, IARC
Benzo[e]pyrène		Non confirmée	Constatée *	IARC
Indéno (1, 2,3-cd) pyrène		Confirmée	Constatée	EPA-TSCA, IARC
Benzo [ghi] Pérylène		Non confirmée	Constatée	IARC
Dibenzo (a, h)anthracène	Elevée	Confirmée	Constatée *	IARC

Tableau 6 : Toxicité des hydrocarbures aromatiques polycycliques

L'étude approfondie dans le cas de benzo(a)pyrène [BaP] montre que son dérivé provoque le cancer du poumon dans l'organisme humain par formation d'adduits avec l'ADN, surtout au niveau du gène P53 (Denissenko *et al.* 1996). Une mutagénicité de mélanges de HAP est observée pour une proportion en BaP très importante (Randerath *et al.* 1999), c'est ainsi que, le BaP se transforme en métabolites oxydés et en composés conjugués. Selon Brookes, en 1977, il existe une oxydation initiale, c'est-à-dire, un mécanisme de mono oxygénase du type cytochrome P450, ce dernier est une enzyme présente dans tous les tissus des mammifères. Un époxyde hydrolase transforme alors le produit en dihydrodiols, oxydés à leur tour en dihydrodiol-époxydes par un cytochrome P450. Ce sont ces dérivés du BaP qui se fixent de façon covalente à l'ADN ou aux acides aminés de protéines, formant ainsi des adduits qui sont à l'origine des cancers (IARC, 1983).

² *Mutagène pour l'homme : substances qui, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée, peuvent produire des défauts génétiques héréditaires. (Mutagenèse : ce phénomène correspond à l'introduction volontaire de mutations par l'action d'agents chimiques ou physiques dans une séquence ADN.)

La figure 2 suivante montre le processus de fixation des BaP (IARC, 1983).

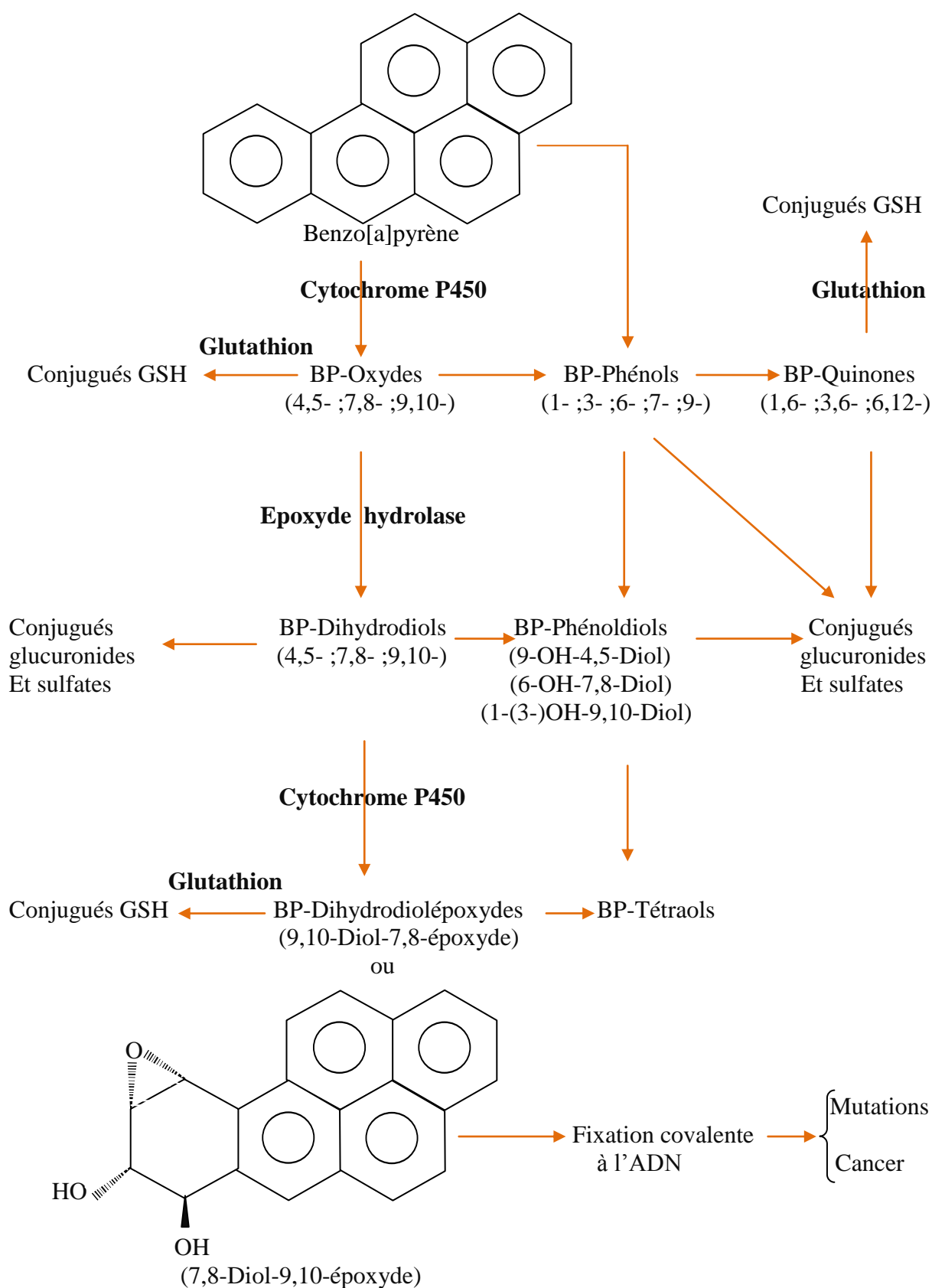


Figure 2 : Métabolisme de BaP dans des cellules des mammifères

II.4. Mouvement des hydrocarbures dans le sol et dans les nappes

Les hydrocarbures sont très mobiles et leurs mouvements dépendent de leurs propriétés chimiques.

II.4.1. Élément caractéristique du sol

Un sol se forme par transformation (érosion, minéralisation, décomposition, humification, stratification et recomposition superficielle) de roche mère sous l'influence du climat, de la végétation ou d'organismes. Cependant, la formation des compositions minérales d'un sol provient de l'altération chimique des roches. Ces compositions minérales sont constituées par des argiles, des oxydes et hydroxydes, des carbonates, des sulfates, et des phosphates et aussi des ions et d'autres éléments comme le Fe, Al, Mg, Si, enfin des éléments de trace comme le Mn, Sr, V, Cr (Schwarzenbach *et al.* 2003). En outre le sol contient également des matières organiques (matières carbonées) composés essentiellement de C, H, O, N et d'autres éléments secondaires comme le S, P, K, Ca, Mg ... (Pignatello, 1998). Par conséquent, le sol dans lequel les HAP circulent, est composé de matière organique, d'air, d'eau, de particules minérales et des microorganismes.

II.4.1.1. Porosité

En général, la porosité volumique d'un sol est le rapport du volume des vides ou volume des pores V_p au volume total du sol V_t .

$$P = \frac{V_p}{V_t}$$

Il existe 2 types de porosité (BONNEAU et SOUCHIER, 1994) ; la porosité texturale et la porosité structurale. Dans le premier cas, la porosité correspond à l'arrangement des particules entre elles (sable, limon, argile..). A ce propos, la taille moyenne des pores dans la matrice argileuse est de 50 nm, tandis que leur taille maximale pour un sable grossier compact est de l'ordre de quelques centaines de microns. Ce système dit porosité fine favorise les transferts diffusifs. Il est souvent observé une interaction de la phase liquide avec la matrice solide, la vitesse de transfert est lente. Dans le deuxième cas, la porosité structurale ne dépend pas totalement de la constitution du sol. Dans ce cas, la vitesse de transfert est rapide et les écoulements se font d'une manière convective.

II.4.1.2. Nature de l'eau circulant dans le sol

Deux types d'eau circulent dans le sol (BONNEAU et SOUCHIER, 1994), le premier correspond à l'eau de gravité qui est, en général, sa fraction mobile et qui joue le rôle de transfert de matière en solution et en suspension. Par conséquent, elle remplit l'espace libre des pores. En outre, il existe aussi l'eau de rétention (immobile) qui constitue le milieu de réaction de solubilisation et d'insolubilisation organo-minérale.

II.4.1.3. Teneur en eau dans le sol

Il y a la teneur en eau massique Θ_p et la teneur en eau volumique Θ , avec

$$\Theta_p = \frac{M_e}{M_t} \quad \text{et} \quad \Theta = \frac{V_e}{V_t}$$

M_e , la masse totale d'eau dans le milieu et M_t , la masse totale du sol,

V_e , le volume total d'eau dans le milieu et V_t , le volume total du sol.

II.4.1.4. Perméabilité

En général, la perméabilité désigne la résistance du milieu à l'écoulement de l'eau qui le traverse.

II.4.2. Processus de transfert des hydrocarbures du sol vers les nappes

Le transfert des hydrocarbures vers le milieu souterrain dépend de plusieurs paramètres.

II.4.2.1. Aspect Qualitatif

Les hydrocarbures présents dans le sol peuvent s'infiltrer dans le milieu souterrain et contaminer les nappes souterraines. L'infiltration des hydrocarbures dans les milieux souterrains est conditionnée par plusieurs paramètres comme la perméabilité du sol, sa porosité, etc.

La figure 3 suivante illustre ce processus de propagation (Gatellier *et al*, 1974).

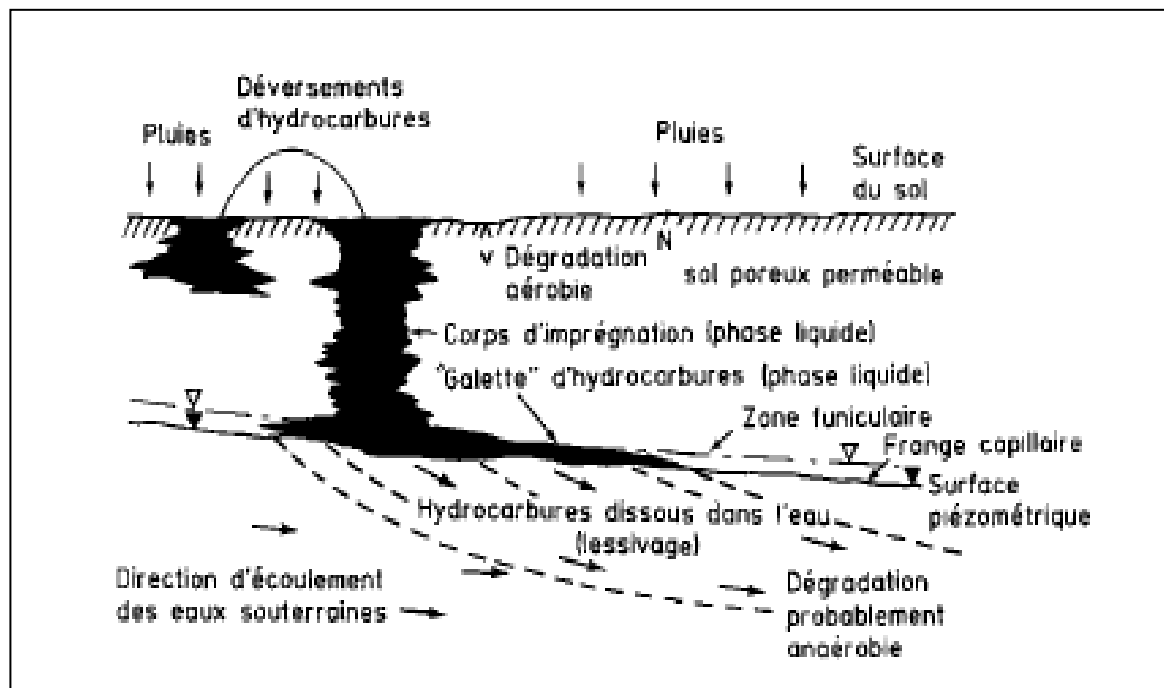


Figure 3: Mécanisme de transport des hydrocarbures après un déversement à la surface du sol.

Le phénomène mis en œuvre lors de ce processus correspond à l'écoulement polyphasique des fluides non miscibles en milieux poreux. Cela permet de remarquer que le flux de pénétration dépend de la nature et de la structure du sol, ainsi que de la quantité et de la nature du produit déversé. Parallèlement à cela, la viscosité du produit joue un rôle très important de telle manière que le produit à faible viscosité s'infiltrerait rapidement dans le milieu souterrain sec et poreux ; par contre sur un sol saturé d'eau, le produit s'étale largement d'autant plus que sa viscosité est élevée. Par conséquent, nous pouvons confirmer que la précipitation joue un rôle primordial dans le transfert des hydrocarbures du sol vers le milieu souterrain et que cette infiltration provoque une contamination à travers les nappes d'eau souterraine (ZILLIOX L *et al*).

II.4.2.2. Aspect Quantitatif

Le phénomène gouvernant l'infiltration des hydrocarbures dans le milieu souterrain est la percolation (QUINQUIS *et al*) ; cependant, nous pouvons définir certains paramètres (la perméabilité, la rétention primaire et la profondeur maximale de pénétration des hydrocarbures) pour quantifier les hydrocarbures présents.

II.4.2.2.1. Perméabilité

Il existe deux types de perméabilité (Quinquis ; 1982) qui se mettent en action, au cours d'une percolation : le premier cas consiste à la perméabilité absolue qui est exprimée en fonction de la perméabilité à l'eau comme suit :

$$K_0 = \frac{\rho_0}{\rho_w} \times \frac{V_w}{V_0} K_w$$

K_w : perméabilité à l'eau, ρ : densité, v : viscosité (o : huile et w : eau)

Dans le deuxième cas, si la teneur en eau est importante, cela correspond à la notion de perméabilité relative à l'huile en présence d'eau.

II.4.2.2.2. Rétention primaire

Une étude approfondie (Quinquis ; 1982), étude consacrée à une huile de densité 0,86 et de viscosité 90 cSt à 15°C et 40 cSt à 30°C, sur des supports sableux de granulométrie variable permet de définir le pourcentage en volume d'hydrocarbure retenu dans un sable, en fonction du diamètre moyen de ce dernier, de sa granulométrie selon l'équation suivante :

$$RP = 6,33d^{-7,60}e^{0.8.133\sigma_g}$$

d : densité de l'huile et σ_g : l'écart-type

cSt : Centistokes ($\text{mm}^2 / \text{s} = \text{cSt}$)

Selon Quinquis, ces résultats sont valables pour un sol de perméabilité inférieure à 5.10^{-6} m/s et le tableau 7 (a) et (b) ci-après donne les valeurs de d et de σ_g utilisées.

Tableau 7 (a)

d (mm)	Volume retenu/volume total	Volume retenu/volume de pores
0,5	3,91	11
0,42	4,21	11,6
0,35	5,25	14,0
0,30	6,20	16,0
0,25	6,23	17,2
0,21	8,00	20,5
0,18	9,12	23,5

Tableau 7 (a)

σ_g	Volume retenu/volume total	Volume retenu/volume de pores
0,239	6,47	17,8
0,291	7,28	20,0
0,354	7,67	21,0
0,439	8,40	23,9
0,508	8,56	24,4
0,539	7,96	23,0

Tableaux 7 (a) et (b) : Valeurs de d et de σ_g utilisés.

II.4.2.2.3. Profondeur maximale de la pénétration des hydrocarbures

La profondeur maximale de la pénétration des hydrocarbures dans un sol perméable est donnée par la relation suivante (Gatellier *et al*) :

$$D = K \times \frac{V}{A}$$

Dans le cas où les hydrocarbures atteignent la nappe phréatique, le volume de produit retenu dans le sol au sein de la zone imprégnée est donnée par ;

$$V_c = \frac{A \times d}{K}$$

À partir de ces équations, on peut aussi en déduire l'extension maximale de la galette au toit de la nappe phréatique selon la formule suivante :

$$S = \frac{1000 (V - V_c)}{F}$$

D : profondeur de pénétration des hydrocarbures (m),
 V : volume des hydrocarbures infiltrés (m),
 V : volume des hydrocarbures retenus dans le sol (m^3),
 A : surface d'infiltration (m^2),
 d : profondeur de la nappe phréatique (m),
 S : surface maximale de la « galette » au toit de la nappe (m^2),
 F : épaisseur de la phase huileuse de la « galette » (mm),
 K : constante, qui dépend de la capacité de rétention du sol ($1/m^3$) et d'un facteur de correction k liée à la viscosité des produits.
 Quelques valeurs de F , K et R sont données dans le tableau 8 suivant

Sol	$1/m^3$	$K = \frac{1000}{R \times k}$			F (mm)
		Essence ($k = 0,5$)	Kérosène gas-oil ($k = 1$)	Fuel-oil léger ($k = 2$)	
Cailloux-graviers grossiers	5	400	200	100	5
Graviers-sables grossiers	8	250	125	60	8
Sables moyens et grossiers	15	130	65	30	12
Sables fins à moyens	25	80	40	20	20
Sables fins limoneux	40	50	25	10	40

Tableau 8 : Valeurs de F , K et R utilisées

II.4.3. Mécanisme physico-chimique lié au transfert des HAP dans le sol

La présence des HAP dans le sol se fait par dissolution (solubilité) et par désorption/sorption, ces deux phénomènes constituent le mécanisme de relargage.

II.4.3.1. Notion de solubilité

La solubilité aqueuse d'un composé ionique ou moléculaire, appelé soluté, est la concentration maximale (mol/L) de ce composé pouvant se dissoudre ou se dissocier dans l'eau, à une température donnée. Cependant, la solution obtenue est une solution saturée. Du point de vue solubilité, les HAP sont considérés comme des composés peu solubles grâce à leur caractère hydrophobe. Selon Schwarzenbach, en 1993, le phénomène de dissolution dans l'eau d'un composé organique liquide pur, non miscible avec l'eau s'établit comme suit : lorsque les molécules organiques liquides pures sont mises en contact avec l'eau, il y a migration des molécules organiques de la phase organique à la phase aqueuse ; de plus, elles se dissolvent dans la phase aqueuse et, réversiblement, des molécules d'eau pénètrent dans la phase organique. On parle d'un équilibre thermodynamique si le transfert entre les deux phases est en équilibre. Cependant, la quantité de molécules organiques dans l'eau correspond à la solubilité du composé organique liquide pur et réversiblement. Lors du transfert des phases, la force agissante est l'énergie libre molaire « ΔG_s » telle que ; $\Delta G_s = \Delta H_s - T\Delta S_s$

ΔH_s désigne l'enthalpie de dissolution et ΔS_s représente l'entropie de dissolution et T la température.

La figure 4 suivante illustre la dissolution d'un composé organique liquide pur dans l'eau, selon Schwarzenbach, 1993.

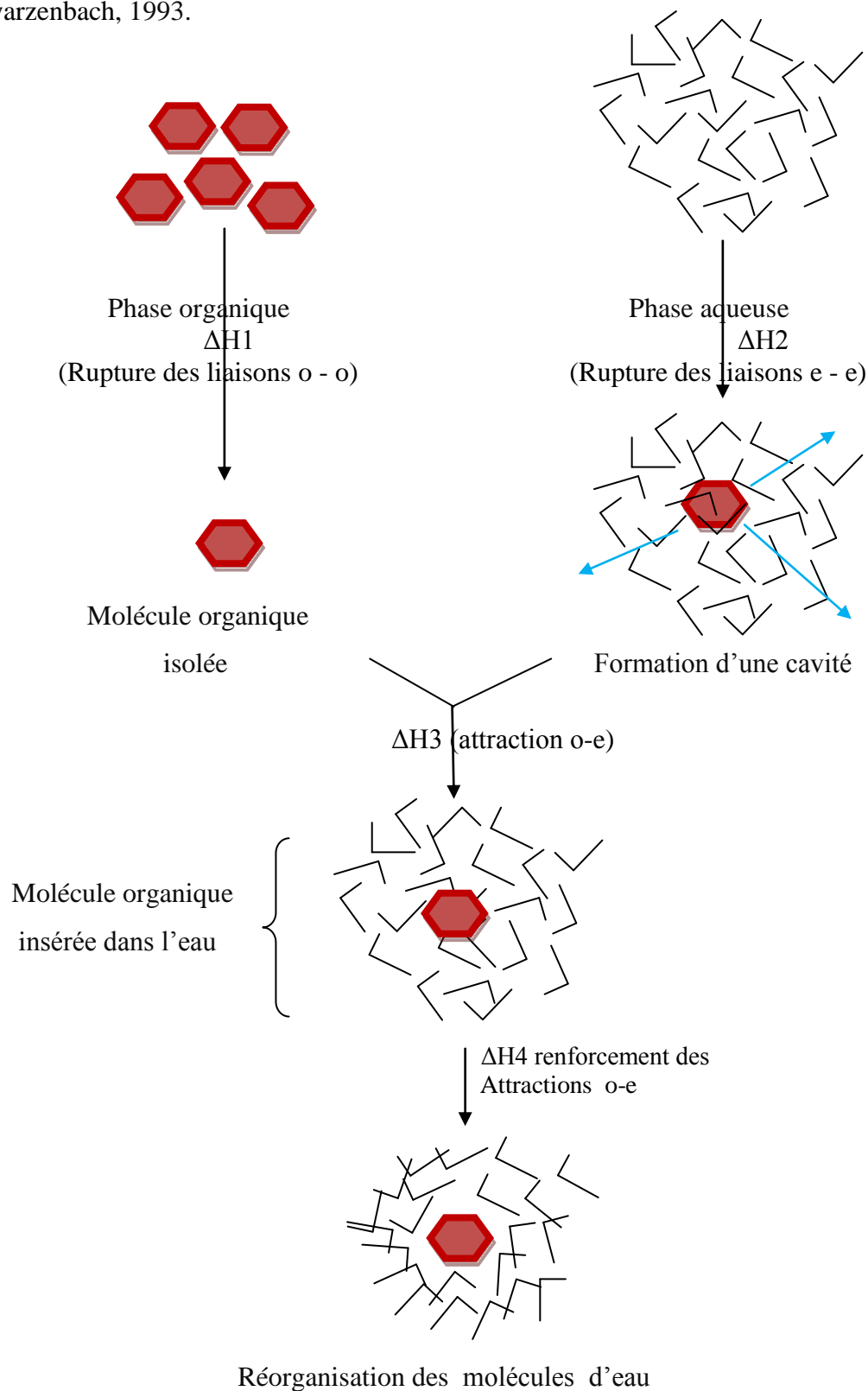


Figure 4 : Dissolution d'une molécule organique hydrophobe dans l'eau

La dissolution commence par l'isolement de la molécule organique et la création d'une cavité dans la phase aqueuse, les énergies mises en évidence sont respectivement ΔH_1 pour les attractions dans la phase organique et ΔH_2 pour celles dans la phase aqueuse. Ensuite, par ΔH_3 il y a insertion de la molécule organique dans la phase aqueuse, ce phénomène d'attraction est de type Van Der Waals³ et dipôle induit. Enfin, par ΔH_4 il y a réorganisation et réorientation des molécules d'eau autour de la molécule organique.

$$\Delta H_s = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$$

La solubilité de la molécule est inversement proportionnelle à la valeur de ΔH_s

II.4.3.2. Notion de sorption et de désorption

En général, il s'agit d'un phénomène de sorption lorsqu'une substance est adsorbée ou absorbée sur /ou dans une autre substance. Elle résulte de l'action de molécules de gaz ou de liquide mises en contact avec un matériau solide, et qui adhèrent à sa surface (adsorption) ou s'incorporent dans la totalité de son volume (absorption) (Huang *et al.* 2003). Dans les deux cas, la molécule fixée n'est plus présente dans le solvant. La chimisorption intervient aussi dans le phénomène de sorption lorsque le soluté est incorporé dans le sol par réaction chimique. La désorption est la transformation inverse de la sorption.

II.4.3.3. Mobilité des HAP dans le sol

La mobilité désigne la capacité d'un élément à passer de la phase solide à la phase liquide. Dans le sol, les mécanismes gouvernant la mobilité des polluants sont : la percolation convective et la dispersion (diffusion moléculaire, dispersion cinématique, et modes d'échange entre le solide et la phase mobile) Les HAP peuvent parvenir dans la couche la plus profonde du sol (Wild et Jones, 1995).

En réalité, les hydrocarbures aromatiques polycycliques sont transportés dans le sol soit par l'eau soit par l'air, le transport peut se réaliser de plusieurs manières :

- Transport par gradient de concentration : un composé présent dans l'eau se déplace de la zone plus concentrée vers la zone moins concentrée.

Ce phénomène est gouverné par la loi de FICK selon l'équation suivante (FETTER, 1999) :

$$F = - D \frac{dC}{dx}$$

F : Flux massique par unité de section, par unité du temps [$M.L^{-2}.t^{-1}$]

D : Coefficient de diffusion [$L^2.t^{-1}$]

C : Concentration du soluté [$M.L^{-3}$]

$\frac{dC}{dx}$: Gradient de concentration [$M.L^{-3}.L^{-1}$]

³Attraction de type Van Der Waals : une interaction électrique de faible intensité entre atomes ou molécules.

Dans le cas où les concentrations varient avec le temps, la loi de Fick devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

où $\frac{\partial C}{\partial t}$ est la variation de la concentration en fonction du temps [M.L⁻³.t⁻¹]

La vitesse de diffusion dans le sol est différente de celle dans l'eau.

- Transport par advection : il y a transport des composés dissous à travers le milieu poreux saturé perméable à l'écoulement d'eau. Cependant, la quantité de soluté transportée dépend de sa concentration et de la quantité d'eau en écoulement.

Lors d'un transport par advection, le flux unidirectionnel est le produit de la quantité d'eau qui circule par la concentration du soluté dissous (FETTER, 1999).

$$F_x = v_x \cdot \theta_e \cdot C$$

Dans cette équation ;

θ_e : Porosité effective

C : Concentration du soluté [M.L⁻³]

v_x : vitesse linéaire moyenne dans les pores [L.T⁻¹]

$$v_x = \frac{v}{\theta_e} = \frac{k}{\theta_e} \frac{dh}{dl}$$

k : conductivité hydraulique [L.T⁻¹]

dh/dl : le gradient hydraulique [L.L⁻¹]

- Transport par dispersion mécanique : ce phénomène met en évidence la différence de concentration en soluté dans différents pores, et dépend également de la taille des pores et des trajectoires des particules. Ainsi, la vitesse d'eau circulant dans les pores (pores de grande taille, moyenne taille et petite taille) est différente, par conséquent, il y a mélange des solutés en solution et ce phénomène constitue la dispersion mécanique. A remarquer ainsi que la dispersion suivant l'axe de l'écoulement forme une dispersion longitudinale et une dispersion selon une normale à l'écoulement constitue la dispersion transversale.

Donc, selon FETTER, 1999, l'expression globale du transport unidirectionnel de soluté en milieu poreux s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = Dl \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x}$$

Dl : Coefficient de dispersion hydrodynamique longitudinale tel que

$Dl = \alpha_i \cdot v_x + D_e$; dans cette formule $\alpha_i \cdot v_x$ désigne le coefficient de dispersion mécanique longitudinale, α_i la dispersivité, et D_e le coefficient de dispersion hydrodynamique.

II.5. Origines de la pollution de sol

Les origines de la pollution des sols sont différentes. Dans un premier temps les sources de pollution sont dues aux activités humaines de nature agricole, domestique ou industrielle, etc.

D'autre part, elles peuvent être naturelles comme des phénomènes géographiques ou des retombées des cendres d'un volcan suite à une forte éruption.

II.5.1. Matières dangereuses

Les polluants dangereux souvent rencontrés sont : les hydrocarbures, les métaux lourds, les fertilisants, les pesticides, les salinisations. Les hydrocarbures présentent un risque pour la vie humaine, quant aux métaux lourds en grande quantité ou à l'état de trace comme le plomb, le zinc, le chrome, le cuivre, le cadmium, le mercure... , ils sont dangereux. L'absorption de plomb provoque le saturnisme, le cadmium détruit les reins et dégrade le foie, et le mercure est un puissant neurotoxique. Pour les fertilisants, l'utilisation des engrais entraînent une pollution des sols. On estime qu'un dixième de l'azote épandu n'est pas consommé par les cultures mais pollue les rivières ou les nappes souterraines sous forme de nitrate, posant notamment des problèmes d'eutrophisation. En parlant des hydrocarbures, ils sont dangereux, leur présence dans le sol provient de plusieurs origines, à priori par des pollutions pétrolières dues à des déversements des produits pétroliers dans le sol comme un accident de camion citerne transportant des carburants, dans des stations services (îlots de pompes, cuves de stockage, points de remplissage, événements des citernes, séparateurs d'hydrocarbures, canalisation entre les citernes et les îlots de pompes, etc.). D'autre part, la présence des hydrocarbures dans le sol provient aussi des industries pétrochimiques comme le raffinage, les grands distributeurs des carburants, des usines à gaz, des industries chimiques ou mécaniques, etc. En notant que les hydrocarbures couramment utilisés sont sous forme de carburants (essences et/ou gazoles) ; l'essence contient autour de 230 hydrocarbures individuels (des n alcanes, des iso alcanes, des cycloalcanes, des alcènes et de aromatiques (benzène, HAP et BETEX) et le gazole entre 2000 et 4000 hydrocarbures, constitués essentiellement des n alcanes et cycloalcanes et des additifs sont ajoutés pour améliorer les propriétés caractéristiques des carburants. Par conséquent, les hydrocarbures dans le sol peuvent atteindre les sous sols par infiltration et contaminent les nappes d'eau souterraines et/ ou phréatiques.

Le tableau 9 suivant indique les risques dus à la contamination des nappes phréatiques et à la propagation des hydrocarbures volatils dans l'atmosphère (B.Lemière, *et al*).

Nature des hydrocarbures	Risques	
	Contamination de nappe (concentration max.)	Risques dûs aux volatils
Essence	++ (100 – 150 ppm)	++
Gazole	+ (3 – 10 ppm)	+
Gazole vieilli	(+) (< 0,5 ppm)	-
Fioul lourd	+ (< 1 ppm) (15 HAP < 50µg/l)	-
Goudron de houille	+ (16 HAP < 5 ppm)	-

++ indique un risque très élevé; - indique un risque faible

Tableau 9 : Risques de contamination des nappes phréatiques et de propagation des hydrocarbures volatils dans l'atmosphère.

II.5.2. Contexte à Madagascar

La majeure partie de la pollution opérationnelle et /ou accidentelle se trouve dans les villes. Des milliers de déversements d'hydrocarbures ont été recensés dans les sols et/ou dans les eaux. Le tableau 10 ci-dessous résume les activités génératrices liées à l'utilisation des hydrocarbures, ainsi que les différents types d'hydrocarbures couramment utilisés avec leurs caractéristiques.

Famille des polluants	Propriétés physico-chimique	Exemples	Activités génératrices
HYDROCARBURES PETROLIERS COURANTS	<ul style="list-style-type: none"> - Plus légers que l'eau - Biodégradables - Globalement peu solubles mais fraction soluble possible - Volatils ou comportant une fraction volatile - Viscosité variable - Adsorption variable 	<ul style="list-style-type: none"> - Essences - Gazoles - Fuel-oil domestique - Carburants d'aviation - Pétrole brut - Naphta légers 	<ul style="list-style-type: none"> - Stations services - Dépôts de stockage - Installations de transport (ports, pipeline) - Raffineries - Transport (routier ou ferroviaire)
HYDROCARBURES LOURDS	<ul style="list-style-type: none"> - Densité variable - Peu biodégradables - Peu solubles - Peu volatils - Visqueux - Adsorption forte en général - Denses 	<ul style="list-style-type: none"> - Fuels lourds - Goudrons de houille - Bitume - Naphta lourd - créosotes - TCE, TCA, PCE 	<ul style="list-style-type: none"> - Chaudières, - Centrales thermiques - Usines à gaz - Raffineries - Traitement de surface mécanique - Installations de transport (routes,...)
HYDROCARBURES HALOGENES ALIPHATIQUES	<ul style="list-style-type: none"> - Peu biodégradables - Relativement solubles - Volatils - Fluides - Adsorption faible 	<ul style="list-style-type: none"> - Chloroforme - bromoforme 	<ul style="list-style-type: none"> - Industrie chimique - Nettoyage à sec

Tableau 10 : Les activités génératrices liées à l'utilisation des hydrocarbures, ainsi que les différents types d'hydrocarbures couramment utilisées avec leurs caractéristiques à Madagascar.

Parallèlement à cela, les facteurs les plus déterminants de la pollution en hydrocarbures peuvent être rassemblés dans le tableau 11 suivant :

Vie courante	Citerne mazout Peintures, Insecticides, Herbicides ... Secteurs informels (Soudures, mécanique automobile,...) Garage (vidanges automobiles, produits d'entretien et bricolage...) Fosse septique mal conçue
Stations - service	Ilots de pompes Cuves de stockage Points de remplissage Events des citernes Séparateurs d'hydrocarbures Canalisation entre les citernes et les îlots de pompes
Anciennes décharges	
Dépôts clandestins	
Stations d'épuration	

Tableau 11 : Les facteurs les plus déterminants de la pollution en hydrocarbures à Madagascar

Il est à préciser que la pollution aux hydrocarbures à Madagascar peut donc être expliquée par des rejets opérationnels et /ou accidentels des produits pétroliers dans les sols ou dans les eaux. Par exemple, lors d'un accident d'un camion citerne, le sol, les roches ainsi que l'eau aux alentours sont pollués par les hydrocarbures. Pendant une assise bac de rétention (c'est-à-dire lors des excavations des sols pollués autour du bac qui se manifeste principalement dans les endroits de stockages ou des réservoirs), au cours d'un nettoyage des fonds des bacs de stockage, des séparateurs d'hydrocarbures des stations-service et des distributeurs à savoir la Galana distribution Pétrolière, Total Madagasikara et Jovena Madagascar. L'OMH exige que les séparateurs d'hydrocarbures dans toutes les stations-service doivent être nettoyés une fois par ans et pour les cuves tous les 5 ans. Il existe aussi des boues d'hydrocarbures favorisées par la formation des rouilles dûs aux carburants sans plomb dans les bacs de stockage et des cuves des stations-service.

Les figures 5 suivantes illustrent les pollutions en hydrocarbures dans des terrains et dans des stations-service à Madagascar



Figure 5 : Pollutions en hydrocarbure dans des terrains et dans des stations-service à Madagascar

II.5.3. Conclusion

Les pollutions des sols superficiels et/ou en profondeur sont dues généralement par des déversements accidentels et/ou opérationnels, mineurs et/ou majeurs des hydrocarbures. Par conséquent, il y a contamination des eaux de sous-sol par infiltration des polluants chimiques sous l'action de l'eau et provoque des impacts sur les sols agricoles comme l'érosion et la perte de fertilité naturelle. Les polluants peuvent se retrouver dans l'air par les poussières et dans l'eau, où ils deviennent dangereux car potentiellement absorbés par les êtres vivants et provoquent un impact sur leur santé :

- Certains métaux lourds et métalloïdes sont connus pour leur pouvoir neurotoxique ou cancérogène par ingestion et/ou inhalation.
- Certains hydrocarbures, en particulier le benzène et les hydrocarbures aromatiques polycycliques HAP, sont reconnus pour leur effet CMR. En 2003, les HAP ont été rajoutés

aux produits visés par la convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants : ils ont été classés comme produits très préoccupants pour la santé.

- Beaucoup de solvants halogénés ou leurs produits de dégradation sont reconnus comme substances très toxiques, toxiques et nocives, parfois cancérogènes (par exemple le trichloréthylène ou le chlorure de vinyle). Ils peuvent causer divers troubles, notamment neurologiques aigus et chroniques, cutanés muqueux, hépatorénaux, cardio-respiratoires et digestifs.

CHAPITRE III. VOIES D'ELIMINATION DES HYDROCARBURES

Lorsque les qualités des boues ou des sols ne satisfont pas la norme environnementale, c'est à dire si la teneur en polluants organiques du type hydrocarbure est supérieure à la législation, ils doivent être traités ou envoyés au centre d'enfouissement technique. Il existe différents procédés pour la décontamination des sols, ces procédés incluent des traitements physiques, des traitements chimiques et des traitements biologiques (Ballerini *et al.* 1998). Le traitement des sols pollués constitue un enjeu technologique, économique et environnemental. Cependant, les exploitants peuvent choisir, intervenir ou effectuer un traitement partiel ou total. La phase de caractérisation des sols exige un traitement est donc très importante car elle déterminera la technologie adéquate à mettre en œuvre et à estimer le coût du traitement. De ce fait, le choix de l'utilisation d'un tel procédé dépend de plusieurs paramètres ; d'une part de la fiabilité et de l'avantage (économique, industriel et surtout environnemental) du procédé, d'autre part de la caractéristique ainsi que le niveau de contamination du sol à traiter. Le traitement peut être effectué directement sur le sol du site à traiter ou à l'extérieur.

III.1. Procédures de traitement

Il existe deux procédures de traitement des sols pollués (Ballerini *et al.* 1998).

- **Les traitements *in situ***

Les traitements sont effectués sur place sur la (ou les) matrice(s) polluée(s). Ils bénéficient de l'absence de transport et les contaminants sont définitivement détruits ou transférés. Par contre, les coûts de traitement sont relativement importants.

- **Les traitements *ex situ***

L'opération s'effectue en dehors du site nécessitant l'extraction des matrices polluées. Cependant l'enlèvement des boues ou des sols pollués s'avère obligatoire. La réhabilitation du site initial a pour avantage l'acceptation par la population locale mais, en revanche, les coûts sont importants (extraction, transport, traitement). Le traitement utilisé dépend de la nature et des caractéristiques physico chimiques des sols. En général, la pollution se retrouve sur les particules fines, c'est-à-dire dans la granulométrie faible. Dans ce travail, la décontamination des sols pollués s'effectue par traitement biologique, c'est la biodégradation/bioventilation. Les paramètres mis en œuvre à considérer pour les performances de décontaminations sont les suivants :

- La nature et la concentration des polluants
- La granulométrie de la matrice considérée
- La répartition chimique des contaminants en fonction de la granulométrie,

- L'existence et l'amplitude des phénomènes physico-chimiques entre les contaminants et les constituants du sédiment (densité, hydrophobie, chimie de surface),
- La spéciation des espèces chimiques polluantes.

III.2. Les voies d'élimination des hydrocarbures dans les sols et dans les boues.

Les techniques souvent rencontrées selon Colombano *et al* sont :

- Les procédés chimiques
- Les procédés thermiques
- Les procédés biologiques

Les tableaux 12 (a), (b) et (c) suivants récapitulent les principes et les étapes utilisées pour chaque procédé

Tableau 12 (a), (b) et (c) : Les principes et les étapes utilisées pour les différentes voies d'élimination des hydrocarbures.

Tableau 12 (a)

	Application	Contaminants ciblés	Produits dérivés et répercussions	Performance et limitation	Paramètres de suivi
Oxydation chimique	L'oxydation chimique consiste à injecter sous pression un produit (ozone, peroxyde) à l'intérieur de la matrice des sols contaminés. Les polluants peuvent être totalement dégradés (minéralisation) ou partiellement (sous-produits plus biodégradables).	Organiques (HAP, HAM, Hydrocarbures Pétroliers (HP)C10- C50, etc.)	CO ₂ et eau (H ₂ O) captés dans le sol Pas de sous-produits nuisibles pour l'environnement	L'ajout de catalyseur peut favoriser la réaction d'oxydation de la contamination. Dans un sol argileux, pratiquement impossible à appliquer ce traitement.	La profondeur de forage, la profondeur d'injection de l'oxydant, le dosage de l'oxydant : débit et pression, la piézométrie, la qualité des eaux souterraines en amont, en aval et au droit de la source de pollution, les paramètres pH, O ₂ , température, conductivité, les concentrations en polluants, etc.
Lavage in-situ	Extraire les hydrocarbures en les transférant dans une phase aqueuse ou dans un solvant organique.	Hydrocarbures pétroliers, COV, pesticides, HAP, PCB, dioxines et furanes, métaux/métalloïdes et radionucléides	Eau contaminée, émissions atmosphériques importantes, bruit	Efficacité seulement dans le cas de solides grossiers peu adsorbants. L'ajout de tensioactif favorise le traitement.	La consommation et le dosage des réactifs, la consommation en eau, le bruit, la granulométrie, le taux d'humidité et les concentrations en polluants en entrée et en sortie, la consommation électrique, la consommation en air, les poussières, etc.

Tableau 12(b)

	Application	Contaminants ciblés	Produits dérivés et répercussions	Performance et limitation	Paramètres de suivi
Désorption thermique	<p>Consiste en la dégradation des molécules des contaminants par l'effet de l'augmentation de la température. La technique de désorption thermique est appliquée par l'injection de chaleur dans les sols (in-situ) ou dans un four (ex-situ) afin d'en extraire les contaminants volatils et semi volatils (principe de volatilisation)</p> <p>Ce principe est applicable de façon ex-situ, une fois les sols contaminés excavés, et in-situ, directement dans la zone de sols contaminés Ex-situ et in-situ (in-situ encore en développement)</p>	Hydrocarbures, contaminants chlorés, pesticides, etc.	Gaz devant être traités	De hautes températures (320-560°C) sont parfois nécessaires Pour les hydrocarbures, une température de 90 à 320°C permet la décontamination	Concentrations en polluants dans les gaz des sols, concentrations en polluants dans les rejets atmosphériques, paramètres relatifs au traitement des gaz, concentrations en polluants, paramètres pH, O ₂ , température, conductivité, etc.
Incinération	<p>Combustion des déchets du sol. L'incinération consiste à brûler les sols contaminés dans un four atteignant des températures extrêmes (870 à 1 200°C) Les hautes températures détruisent les polluants ou les volatilisent</p> <p>Nécessite une excavation des sols</p>	Polluants organiques (volatils, semi volatils, voire peu volatils), HP, solvants chlorés, huiles, PCB, pesticides, dioxines/furanes, HAP.	Émissions atmosphériques et cendres	Dans les meilleures conditions, le traitement peut atteindre 99,99% d'efficacité. Quelques contaminants tels que les métaux demeurent dans les cendres et les vapeurs	Concentrations en polluants dans les sols, teneurs en matière organique, Granulométrie, température dans le four et en sortie, turbulence, temps de séjour, teneur en oxygène, ratio air/combustible, consommation de combustible, etc.

Tableau 12 (c)	Application	Contaminants ciblés	Produits dérivés et répercussions	Performance et limitation	Paramètres de suivi
Biodégradation/ bioventilation In-situ et ex-situ	Dégradation des composés à base de carbone effectué par des microorganismes. Cette dégradation s'effectue en présence ou en l'absence d'oxygène. Le principe s'applique à des sols excavés ou in-situ	Composés carbonés (hydrocarbures)	Milieu Aérobie: Bioxyde de carbone (CO ₂), eau, composés inorganiques et protéines cellulaires. Anaérobie: acides organiques, méthane et l'hydrogène gazeux	Traitement plus efficace en condition aérobie. Les composés organiques sont susceptibles de se transformer en produits intermédiaires plus toxiques que les composés d'origine	Humidité de l'air injecté, la pression des sols et les émanations de gaz
Biopile ex-situ	Les sols contaminés excavés sont traités dans une installation spécifiquement conçue pour le traitement. L'installation peut être sur le terrain même ou dans un centre spécialisé. L'ajout de nutriments, d'oxygène et de bactéries permet la dégradation des contaminants	Hydrocarbures volatils et semi-volatils biodégradables	Émissions atmosphériques et lixiviats	90% d'efficacité en conditions idéales	Les concentrations en polluants dans les sols, pH, température, conductivité, potentiel redox, humidité, le ratio C/N/P/K, les teneurs en éventuels additifs et la dépression au niveau des puits d'extraction

III.2.1. Traitements chimiques

Les traitements chimiques transforment les polluants organiques toxiques sous une forme moins nocive, par conséquent, il y a des réactions chimiques entre le polluant et le réactif ajouté. Ils peuvent être applicables in situ ou après excavation des sols. Dans ce procédé, les sols doivent être sous forme de boues ou les contaminants soient mobilisés dans un milieu liquide. Les traitements in situ s'effectuent par arrosage du sol par des solutions chimiques très réactives qui vont s'infiltrer dans le sol en mobilisant les polluants. La solution chargée du polluant à son tour est ramenée à la surface par des drains ou des pompes dans des puits et est purifiée et recyclée pour une nouvelle aspersion. Cette technique peut connaître des difficultés si le sol présente de la granulométrie fine, de faible perméabilité défavorisant la récupération des polluants. Il exige donc d'utiliser des surfactants biologiques qui sont non toxiques (Mccray et Brusseau, 1998). Les réactions chimiques lors du traitement réduisent les toxicités des polluants organiques ou inorganiques. Cependant, les mécanismes réactionnels mis en évidence sont l'oxydation et la réduction. En particulier, l'élimination des HAP se fait par la réaction d'oxydation en utilisant l'ozone (O_3) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) comme oxydant (Masten et Davies (1997). L'ozonation des HAP comme le phénanthrène est très efficace avec un rendement de 90 % pour une durée de 2,3 heures et un flux d'ozone de 250 mg.h^{-1} et le pyrène à 91 % après 4 heures de traitement et un flux d'ozone de 600 mg.h^{-1} (Masten et Davies (1997). L'eau oxygénée dégrade directement les composés organiques complexes et réfractaires à la biodégradation. Son action peut être catalysée par l'action des rayons ultraviolets ou du fer ferreux (Réactif de Fenton), qui activent la décomposition du peroxyde d'hydrogène en radicaux OH. Ces radicaux réagissent avec les composés organiques et provoquent leur décomposition en produits inoffensifs comme l' H_2O et le CO_2 .

L'élimination des polluants organiques par de l'eau oxygénée présente de nombreux inconvénients (Ballerini *et al.* 1998).

III.2.2. Biodégradation

Il existe différentes techniques pour le traitement par voie biologique qui peuvent être réalisées sur site ou hors site. Les différentes méthodes sont présentées dans le tableau 13 suivant (Jorgensen *et al.*).

Méthodes	Procédés mis en œuvre
Biodégradation/ Bioremediation (utilisation des micro-organismes pour dégrader les contaminants)	- Bioréacteur (hors site) - Compostage (sur site) - Épandage (ou « <i>land-farming</i> ») (sur site)
Phytoremédiation (utilisation des végétaux pour capter, dégrader les contaminants)	- Phytoextraction - Phytostabilisation

Tableau 13 : Les différentes méthodes de traitement biologique des hydrocarbures

- La biodégradation/bioremediation est une opération qui consiste à injecter et/ou à accroître l'activité des micro-organismes dans les sols, tout en y ajoutant des nutriments

et/ou de l'oxygène. Cependant, elle présente certains inconvénients dont la difficulté à maîtriser la teneur en oxygène dissous et les réactions secondaires.

- Le « land-farming » et le compostage sont des procédés biologiques ayant pour but de favoriser l'activité biologique (aérobie ou anaérobie) qui va dégrader les composés organiques.

Le bioréacteur est une application hors site de la bioremédiation dont les paramètres de traitement (pH, température, O₂ dissous, nutriments, lixiviats produits...) sont maîtrisables.

Ce procédé est relativement peu coûteux et très efficace (> 90%). Toutefois, les inconvénients majeurs restent l'odeur et la durée. La technique de biodégradation peut se faire soit en présence de l'oxygène ou non. La biodégradation aérobie est plus efficace et moins complexe à maîtriser que la biodégradation anaérobie, donc elle est plus couramment utilisée. Les polluants organiques ciblés par la biodégradation sont les composés carbonés, en particulier, les hydrocarbures. Par conséquent, les techniques de traitement biologiques bioventilation et biodégradation sont de plus en plus utilisées pour le traitement des sols pollués par des hydrocarbures. La biodégradabilité des principaux polluants organiques est présentée par le tableau 14 suivant :

Type de contaminant	Degré de biodégradabilité	Facteurs de biodégradabilité
Hydrocarbures pétroliers C6-C15	Très facile	La présence de microorganismes compétents La disponibilité d'accepteurs d'électrons nécessaires à l'action microbienne La teneur en eau; Le potentiel hydrogène (pH); La température; La disponibilité de nutriments minéraux (azote (N), phosphore (P), potassium (K), La nature, la concentration et la bio accessibilité des polluants.
Alcools, phénols, amines	Très facile	
Acides, esters, amides	Très facile	
Hydrocarbures pétroliers C12-C20	Modérément facile	
Éthers, hydrocarbures mono chlorés	Modérément facile	
Hydrocarbures pétroliers <C20	Modérément facile	
hydrocarbures poly chlorés	Modérément facile	
HAP, PCB, pesticides	Très difficile	

Tableau 14 : La biodégradabilité et les facteurs de biodégradabilité des principaux polluants organiques

La durée du traitement dépend de plusieurs paramètres, comme la quantité des polluants organiques et des microorganismes présents dans les sols, le type de sol, la superficie contaminée, ainsi que le type de contaminant. Par conséquent, l'utilisation d'une telle technologie nécessite une durée très flexible puisque la mise en place de cultures biologiques dans un environnement donné peut parfois être complexe. Les microorganismes doivent bénéficier des meilleures conditions pour survivre et ainsi permettre le bon déroulement de la biodégradation.

III.2.2.1. Biodégradation des hydrocarbures aliphatiques

La biodégradation des hydrocarbures aliphatiques concerne les hydrocarbures à chaîne linéaire et les hydrocarbures cycliques

III.2.2.1.1. Hydrocarbures aliphatiques à chaîne linéaire

La biodégradation des hydrocarbures saturés se fait d'une manière aérobie, pour les alcanes de faible poids moléculaire de C2 à C4, les microorganismes capables de faire leurs dégradations sont des bactéries appartenant aux genres de *Mycobacterium* et *Nocardia*, pour les alcanes de moyen poids moléculaire C5 à C10, ce sont des bactéries des genres *Pseudomonas* (*P.aeruginosa*, *P.putida* et *P. oleovorans*) qui les dégradent. Pour les alcanes lourds C10 à C20 grâce au nombre de carbone élevé, ils sont très utilisés par les bactéries (*Corynebacterium*, *Mycobacterium* et *Nocardia* CMN) surtout le genre *Rhodococcus* (Churchill *et al.* 1999). En outre, l'étude approfondie en 1999 par Churchill *et al.* a publié que, pour la croissance, la souche CH1 de *Mycobacterium* utilise comme seule et unique source de carbone et d'énergie les alcanes linéaires comme le dodécane et le decahexane (alcane à l'état liquide) et les n-alcanes à chaînes branchées ou ramifiés comme le pristane, enfin des n-alcanes à longue chaîne comme l'octadécane, le docosane, l'octacosane (alcane à l'état solide).

- Processus en aérobie de dégradation des alcanes caractérisée par le mono oxygénase

Selon Morgan *et al.* 1994 et Truffaut *et al.* en 2001, en général, le métabolisme aérobie des n-alcanes commence par l'hydroxylation du carbone à l'extrémité de la chaîne. C'est l'oxydation terminale selon la réaction suivante.



Les enzymes qui interviennent dans la dégradation des alcanes comprend deux substances ; la première garantit l'hydroxylase membranaire (gène *alkB*) qui catalyse l'oxydation de la molécule (alcane) et la seconde, le complexe rubridoxine-Fe²⁺ et rubrédoxine réductase, assure le transfert (transport) d'électron. Parallèlement à cela, des recherches effectuées par Margesin *et al.* en 2003 sur la biodégradation des hydrocarbures confirment l'existence des différents gènes responsables de dégradation des hydrocarbures saturés dont certaines y sont spécifique à des n-alcanes, comme *Pseudomonas putida* *Gpo 1 alkB*. L'*Acinéto*bactérie spp. *Alk M* ; *Rhodococcus* spp. *AlkB1* et *Rhodococcus* spp. *alkB2*.

En outre, il existe aussi d'autres microorganismes capables de réaliser l'hydroxylation, chez les Eucaryotes comme la levure *Candida tropicalis*. L'hydroxylase est assurée par le

cytochrome P- 450 en recevant des électrons du NADPH⁴ par l'intervention d'une réductase flavoprotéique, de même le travail de Ballerini et Vandecasteele en 1999, montre aussi qu'en dehors des eucaryotes, d'autres microorganismes tels des bactéries comme l'octane hydroxylase de *Cornybacterium* 7 E 1 C, sont aussi capables d'y intervenir dans l'hydroxylase du type cytochrome P- 450. Donc, en général, le mécanisme de dégradation des n-alcanes commence par une hydroxylation terminale parfois subterminale de l'alcane suivie d'une déshydrogénation en aldéhyde et acide, dans cette réaction interviennent toujours des enzymes NADP pour obtenir ensuite le dérivé acyl-coenzyme A (acyl CoA) qui est, à son tour, métabolisé par la β - oxydation ou souvent la ω -oxydation. Selon l'étude approfondie de Ballerini et Vandecasteele en 1999, les souches de *Rhodococcus* comme *Rhodococcus rhodochrous PNKb1* métabolisent les n-alcanes de C2 à C8 par deux voies ; à savoir les BPM 1613 *Rhodococcus* sp dégradant le pristane par oxydation terminale suivie d'une ω -oxydation et, enfin, des souches de *Rhodococcus erythropolis atcc 4277* dégradent les alcanes de C5 à C16 par oxydation subterminale.

La figure 6 suivante montre le processus de métabolisme de biodégradation des n-alcanes et des iso-alcanes selon Ballerini et Vandecasteele, 1999.

⁴Nicotinamide adénine di nucléotide phosphate

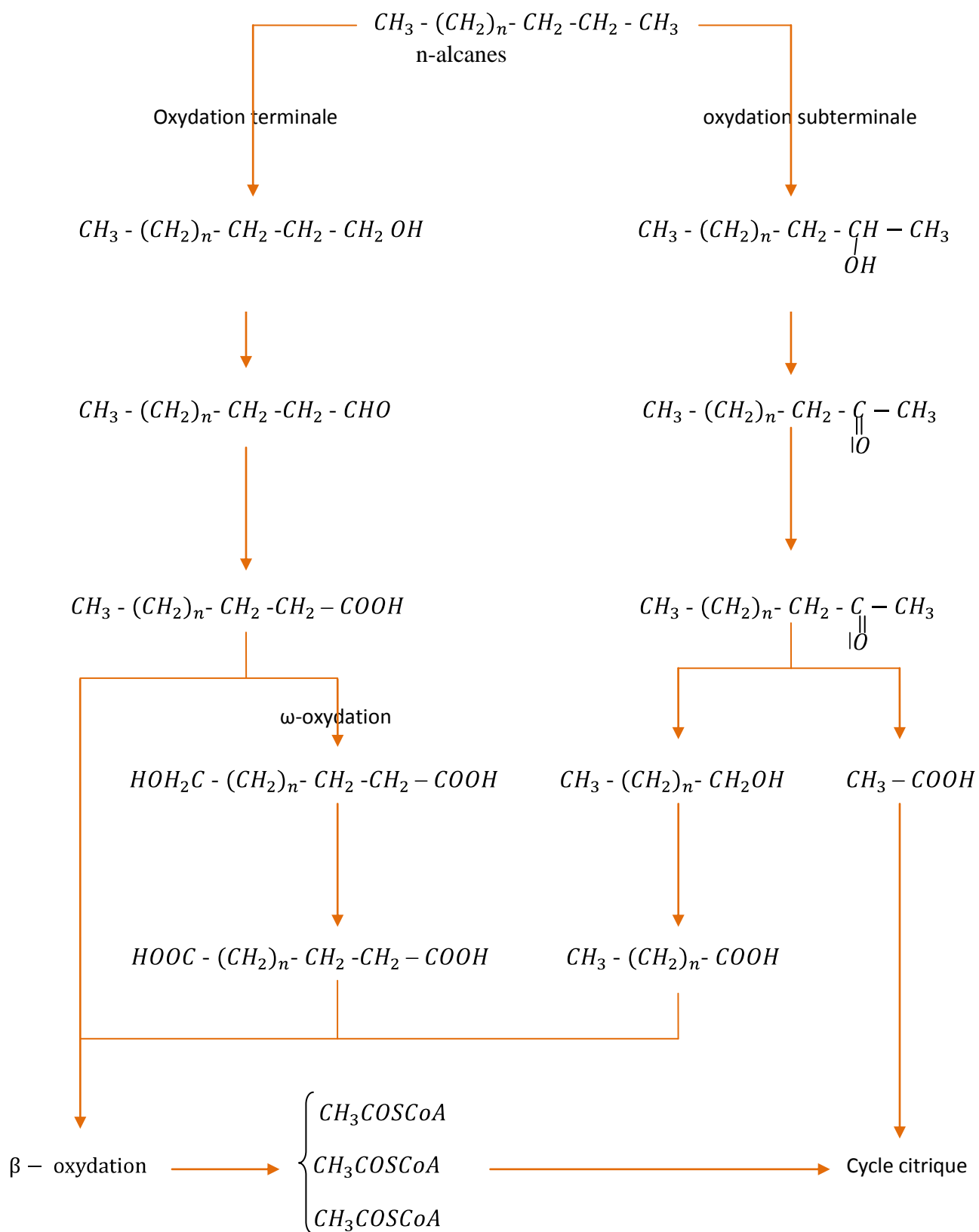


Figure 6 : Métabolisme de biodégradation des n-alcane et des iso-alcane

III.2.2.1.2. Biodégradation des hydrocarbures aliphatiques cycliques

La dégradation des cycloalcanes comme le cyclohexane exige au préalable une hydroxylation du noyau.

La figure 7 suivante illustre le processus de métabolisme de biodégradation du cyclohexane selon Atlas et Bartha, 1993, Morgan et Watkinson, 1994.

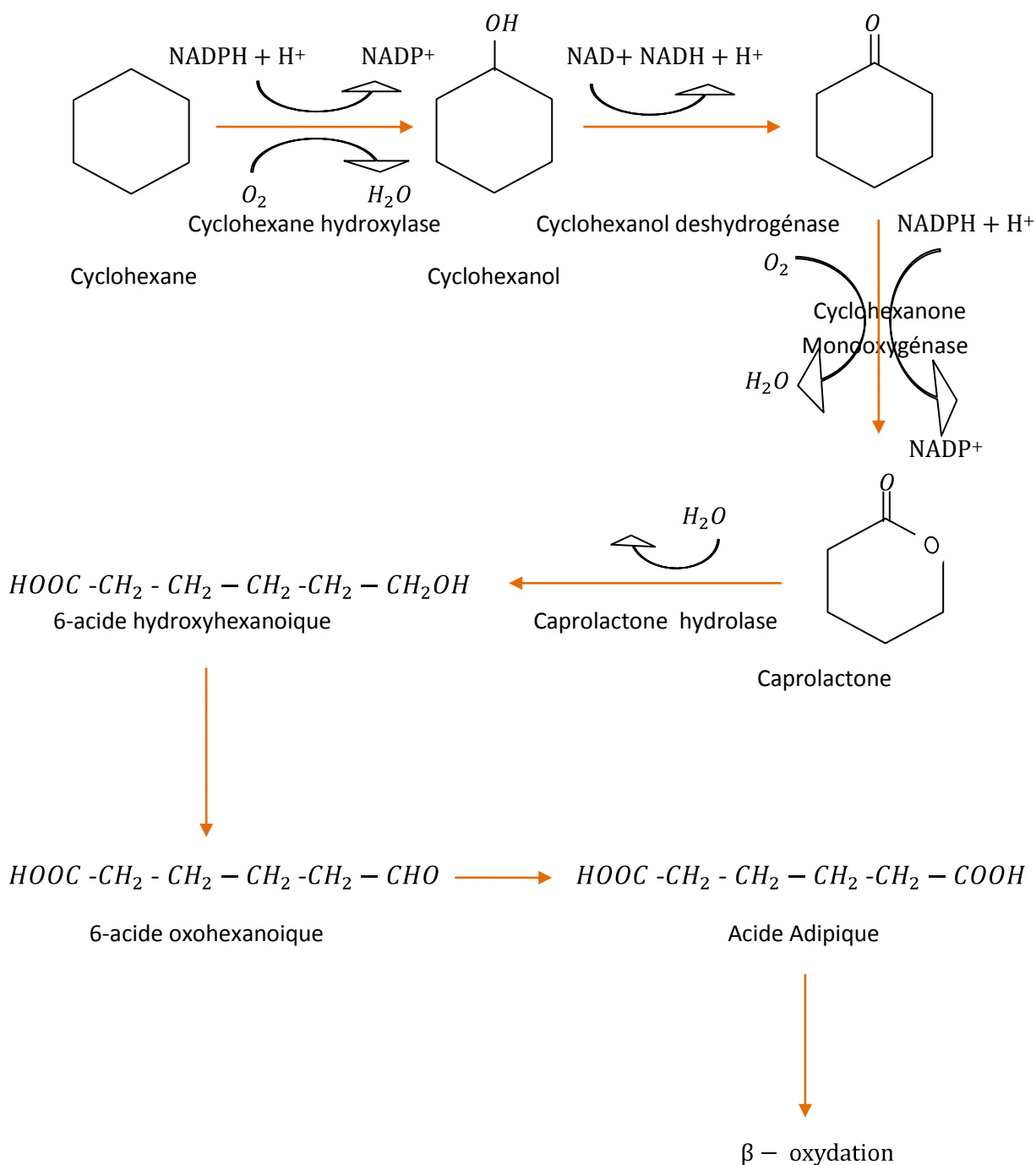


Figure 7 : Métabolisme de biodégradation du cyclohexane

III.2.2.2. Biodégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques sont des composés biodégradables, des microorganismes capables de faire leur dégradation sont nombreux : les bactéries, les champignons et les algues. Les HAP de faibles poids moléculaires de 2 à 3 cycles benzéniques sont facilement biodégradés. Par ailleurs, les HAP de gros poids moléculaires semblent avoir des résistances à l'attaque enzymatique. Malgré cela, il existe des champignons, des microbes et des algues capables de les transformer. Certains travaux de recherches montrent l'existence de bactéries capables de dégrader les hydrocarbures aromatiques polycycliques de 2 à 4 cycles et qu'elles utilisent comme unique source de carbone et d'énergie. La biodégradation des HAP dépend de leurs propriétés physico-chimiques, de leurs concentrations, des taux de diffusion dans le sol ou l'eau, et de leur disponibilité.

A propos des biodégradations des HAP, on peut citer la dégradation aérobie, anaérobie et anoxique, où il est nécessaire de rappeler à priori la biodégradation aérobie d'un noyau benzénique (EVANS 1977). D'abord, le noyau benzénique subit une double hydroxylation sur les deux carbones adjacents et ensuite, vient la formation d'un diacide carboxylique.

La figure 8 suivante montre le processus de biodégradation aérobie d'un noyau benzénique (EVANS 1977)

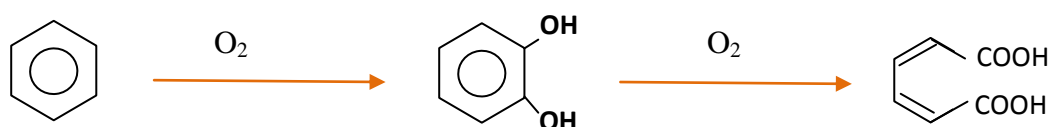


Figure 8 : Biodégradation aérobie d'un noyau benzénique

Par ailleurs, il existe aussi la dégradation anaérobie d'un noyau benzénique en présence de nitrate par *Pseudomonas sp.* (EVANS 1977), dans un premier temps, le noyau aromatique est saturé en cyclohexane, ensuite, une oxydation de ce dernier va donner de cétone suivie d'une hydrolyse pour produire un acide carboxylique.

La figure 9 suivante montre le processus de biodégradation anaérobie d'un noyau benzénique en présence de nitrate (EVANS 1977).

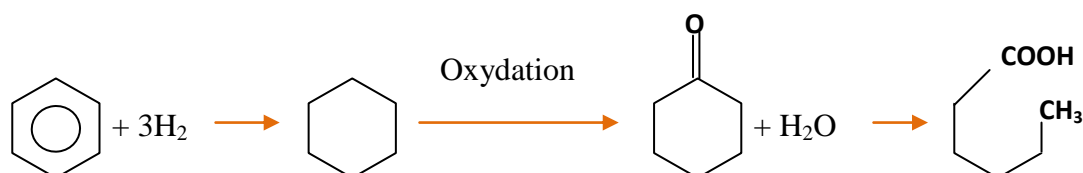


Figure 9 : Biodégradation anaérobie d'un noyau benzénique en présence de nitrate.

La biodégradation des hydrocarbures aromatiques (monoaromatique, aromatique polycyclique) par catabolisme donne des composés hydroxylés comme les catéchols ou leurs dérivés (protocatéchuate, gentisate) ; les enzymes qui catalysent ces transformations sont des monooxygénases et des dioxygénases. Puis d'autres dioxygénases, vont agir ensuite pour réaliser l'ouverture des cycles aromatiques de ces intermédiaires, selon un clivage en position ortho ou méta. En résumé, la dégradation des HAP se déroule comme suit : après une double hydroxylation du premier noyau, une étape d'oxygénation supplémentaire pour chaque ouverture du cycle est exigée.

III.2.2.2.1. Biodégradation aérobie des hydrocarbures aromatiques polycycliques

La dégradation des HAP par les microorganismes se fait principalement par les bactéries et les champignons

III.2.2.2.1.1. Biodégradation par les bactéries

La dégradation des HAP dans le sol, des sédiments, ou eaux contaminées est favorisée par des souches bactériennes appartenant aux groupes taxonomiques : *Sphingomonas*, *Burkholderia*, *Pseudomonas*. et *Mycobactéries*. Ces dernières sont connues par leur forte capacité à dégrader les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans le cas de minéralisation ou de cometabolisme.

Le tableau 15 suivant récapitule les différentes souches bactériennes responsables de la dégradation des HAP.

Composé	Microorganisme	Réactif chimique	Référence (auteur)
Naphtalène	<i>Pseudomonas sp.</i>	Acide salicylique, catéchol, acide gentisique	Davies and Evans, 1964; Utkin <i>et al.</i> , 1990; Eaton and Chapman, 1992.
	<i>Acinetobacter calcoaceticus</i>	Acide salicylique	Ryu <i>et al.</i> 1989.
	<i>Mycobacterium sp.</i>	Acide salicylique, catéchol	Heitkamp <i>et al.</i> 1988a ; Kelley <i>et al</i> , 1990.
	<i>Rhodococcus sp.</i>	Acide salicylique, acide gentisique	Walter <i>et al.</i> 1991 ; Grund <i>et al.</i> 1992.
Fluorène	<i>Pseudomonas sp.</i>	1,1a-dihydroxy-1-9 hydrofluorénone	Selifonov <i>et al.</i> 1993
	<i>Rhodococcus sp. et Mycobacterium sp.</i>	9-fluorenol, 9- fluorénone, 1- indanone	Walter <i>et al.</i> 1991; Boldrin <i>et al.</i> 1993.
	<i>Staphylococcus auriculans</i>	4- et 1-hydroxy-9- fluorénone.	Monna <i>et al.</i> 1993.
Anthracène	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Acide salicylique et catéchol	Evans <i>et al.</i> , 1965 ; Dagley and Gibson, 1965 ; Yamamoto <i>et al.</i> 1965.
	<i>Rhodococcus sp.</i>	-	Walter <i>et al.</i> 1991.

Composé	Microorganisme	Réactif chimique	Référence (auteur)
	<i>Rhodococcus sp.</i>	-	Walter <i>et al.</i> 1991.
Phénanthrène	<i>Pseudomonas sp.</i>	1,2dihydroxy naphtalène	Evans <i>et al.</i> 1964; Jerina <i>et al.</i> 1976.
	<i>Pseudomonas paucimobilis et P. fluorescens</i>	CO ₂	Weissenfels <i>et al.</i> 1990 ; Menn <i>et al.</i> 1993
Fluoranthène	<i>Pseudomonas paucimobilis et Alcaligenes denitrificans</i>	3-hydroxymethyl- 4,5- benzocoumarique	Mueller <i>et al.</i> 1990; Weissenfels <i>et al.</i> 1990, 1991.
Pyrène	<i>Mycobacterium sp.</i>	CO ₂	Heitkamp <i>et al.</i> 1988 a, b ; Boldrin <i>et al.</i> 1993
Benzo[a]anthracène	<i>Beijerinckia sp.</i>	Cis-10,11- dihydrodiol	Gibson <i>et al.</i> 1975, Jerina <i>et al.</i> 1984.
Chrysène	<i>Rhodococcus sp.</i>	-	Walter <i>et al.</i> 1991
Benzo[a]pyrène	<i>Beijerinckia sp.</i>	Cis-7,8-et cis 9,10- dihydrodiols	Gibson <i>et al.</i> 1975
	<i>Pseudomonas sp.</i>	-	Barnsley, 1975.

Tableau 15 : Les différentes souches bactériennes responsables de la dégradation des HAP

III.2.2.2.1.1.1. Processus de biodégradation de naphthalène

Le naphthalène est le premier HAP étudié (Sutherland *et al.* 1995), simple et facilement biodégradable. La figure 10 suivante montre la biodégradation du naphthalène par *Pseudomonas sp.* et *Acinetobacter calcoaceticus*.

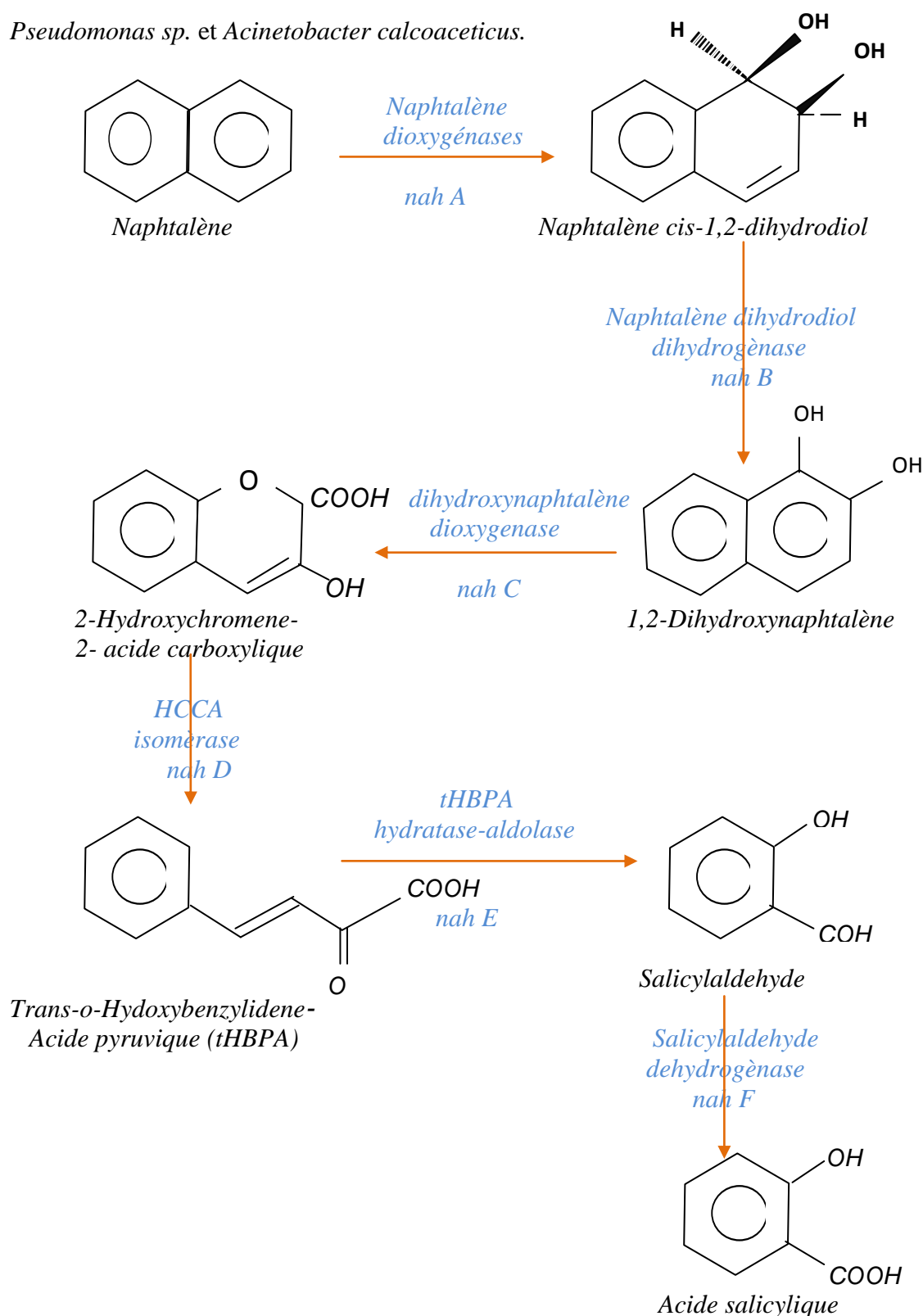


Figure 10 : Métabolisme de dégradation du Naphtalène par *Pseudomonas sp.* et *Acinetobacter calcoaceticus*.

Il est à confirmer que la première étape de la dégradation aérobie fait intervenir une dioxygénase qui oxyde l'un des cycles benzéniques pour former un cis-dihydrodiol (Cerniglia, 1992). Les dihydrodiols sont ensuite transformés en biphenols, lesquels sont attaqués par d'autres dioxygénases. De la même manière, tous les cycles sont alors dissociés et dégradés les uns après les autres, pour conduire à des intermédiaires à simple cycle, comme l'acide benzoïque, l'acide salicylique, l'acide phtalique ou le catéchol.

III.2.2.2.1.1.2. Processus de biodégradation des HAP à trois cycles comme l'acénaphthylène, le Fluorène, l'anthracène et le phénanthrène.

Dans le cas de biodégradation des HAP à trois cycles, les dégradations s'accomplissent par action des dioxygénases, en formant des dihydrodiols.

La figure 11 suivante illustre le métabolisme de l'anthracène par le *Pseudomonas aeruginosa* (Sutherland *et al.* 1995)

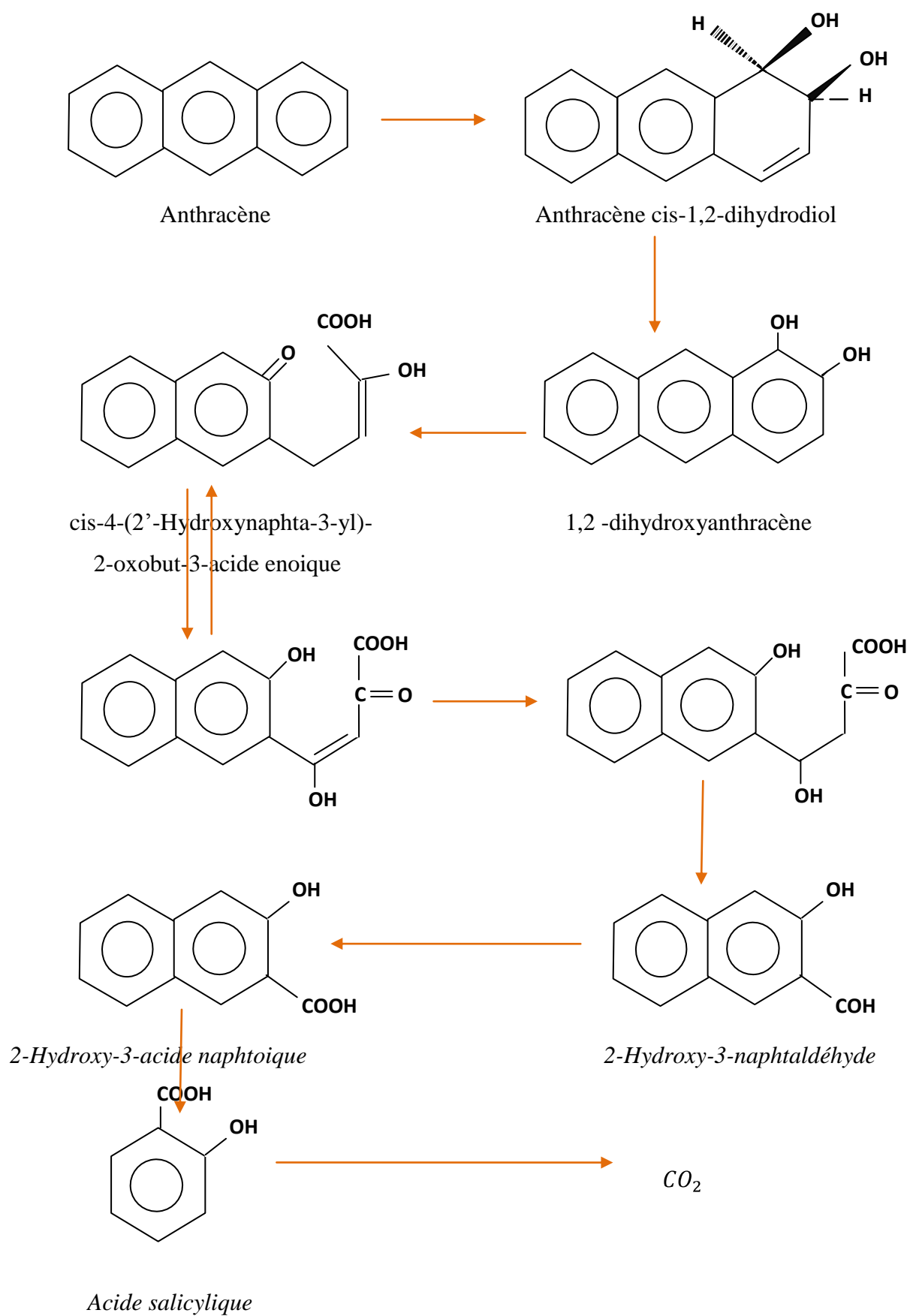


Figure 11 : Biodégradation de l'anthracène par le *Pseudomonas aeruginosa*

III.2.2.1.1.3. Processus de biodégradation des HAP de gros poids moléculaire (le fluoranthène, le pyrène, le benzo[a]anthracène, le chrysène, le benzo[a]pyrène)

La figure 12 suivante montre le métabolisme des HAP de gros poids moléculaire (Sutherland *et al.* 1995)

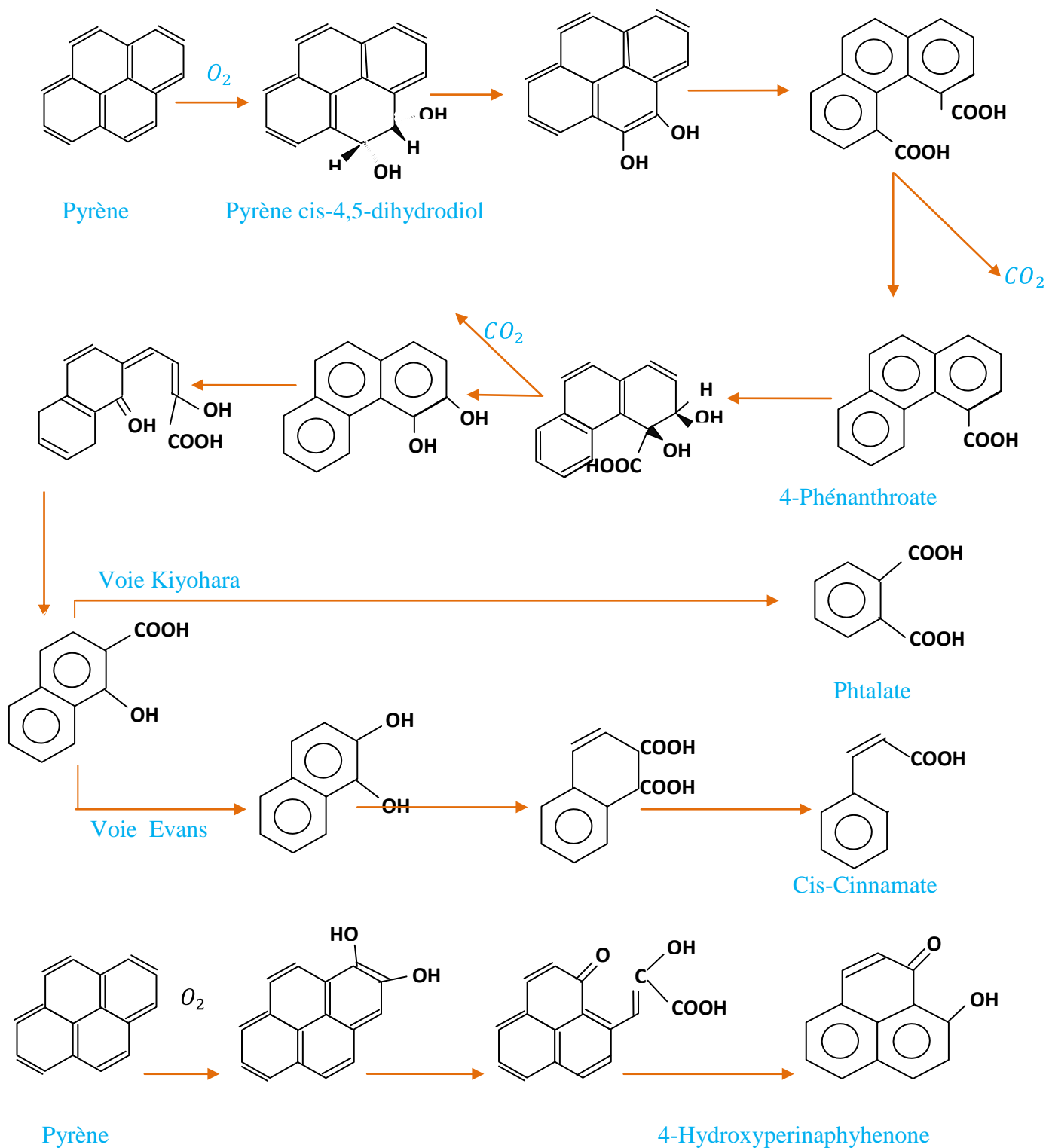


Figure 12 : Biodégradation du Pyrène par *Mycobacterium* sp.

III.2.2.2.1.2. Biodégradation par les champignons.

Les bactéries utilisent les HAP comme leur unique source de carbone et d'énergie, quant aux champignons, ils transforment ces composés en métabolites détoxifiés par cométabolisme (Boonchan *et al.* 2000). Le mécanisme d'attaque des HAP par les champignons se distingue en deux scénarios ; d'une part, la première dégradation se fait par les champignons non lignolytiques et d'autre part la deuxième dégradation par les champignons lignolytiques. Dans ce dernier scénario, lorsqu'ils vivent dans des conditions défavorables, (insuffisance de soufre, d'azote et de carbone), ils produisent des enzymes extracellulaires, telles que le manganèse peroxydase

[MnP] et les *lignines peroxydases* [LiP] permettant d'attaquer la structure aromatique ; en effet, les [LiP] agissent par oxydation des HAP en enlevant ou soustrayant un électron de la structure aromatique attaquée, donc des HAP oxydés (l'anthracène, et le pyrène) et des composés aromatiques hydroxylés sont ainsi obtenus. Il est à souligner que la production de ces enzymes extracellulaires favorise la dégradation des HAP plus lourds que celle des HAP plus légers. L'intervention de ces substrats, enzymes extracellulaires, dans l'attaque des HAP agit comme un cométabolisme, car la substance ainsi créée ne sert pas aux croissances des champignons qui ne se développent qu'en présence d'une source de carbone. Le travail de Salicis *et al.* (1999) et celui de Ravelet *et al.* (2000) ont montré que certains champignons tels le *Deutéromycètes* des genres *Aspergillus sp*, *Penicillium sp.* et *Rhizopus sp* utilisent le fluoranthène et le pyrène comme seules sources de carbone et d'énergie. A ce propos, les champignons lignolytiques (*Phanaerochete chrysosporium*, *Trametes versicolore*, et *Pleurotus Ostreatus*) peuvent dégrader les HAP et aussi détoxifier les sols et les dépôts pollués par les HAP. Par ailleurs, les champignons non lignolytiques (*Cunninghamella elegans*, *Aspergillus ochraceus*, *Aspergillus niger*, *Penicillium janthinellum*, *Syncephalastrum sp* et *Saccharomyces cerevisiae*) transforment certains HAP (Pyrène, chrysène, Benzo[a]pyrène) en métabolites polaires. Parallèlement à cela, quelques champignons (*Cunninghamella elegans*, *Aspergillus sp*, *etc.*) produisent des cytochromes P450 monooxygénases qui leur permettent de transformer un certain nombre de molécules, y compris les HAP. L'attaque initiale des HAP est catalysée par une monooxygénase. Un atome d'une molécule d'oxygène est incorporé dans un cycle aromatique des HAP pour former un trans-dihydrodiol-HAP.

La figure 13 ci-après montre le métabolisme du phénanthrène par différentes espèces de champignons. Le phénanthrène est métabolisé en produisant le trans-1,2-, le trans-3,4-, et le trans-9,10-dihydrodiols et un conjugué glucoside selon Cerniglia et Yang, 1984 ; Cerniglia *et al.* 1989 ; Sutherland *et al.* 1995.

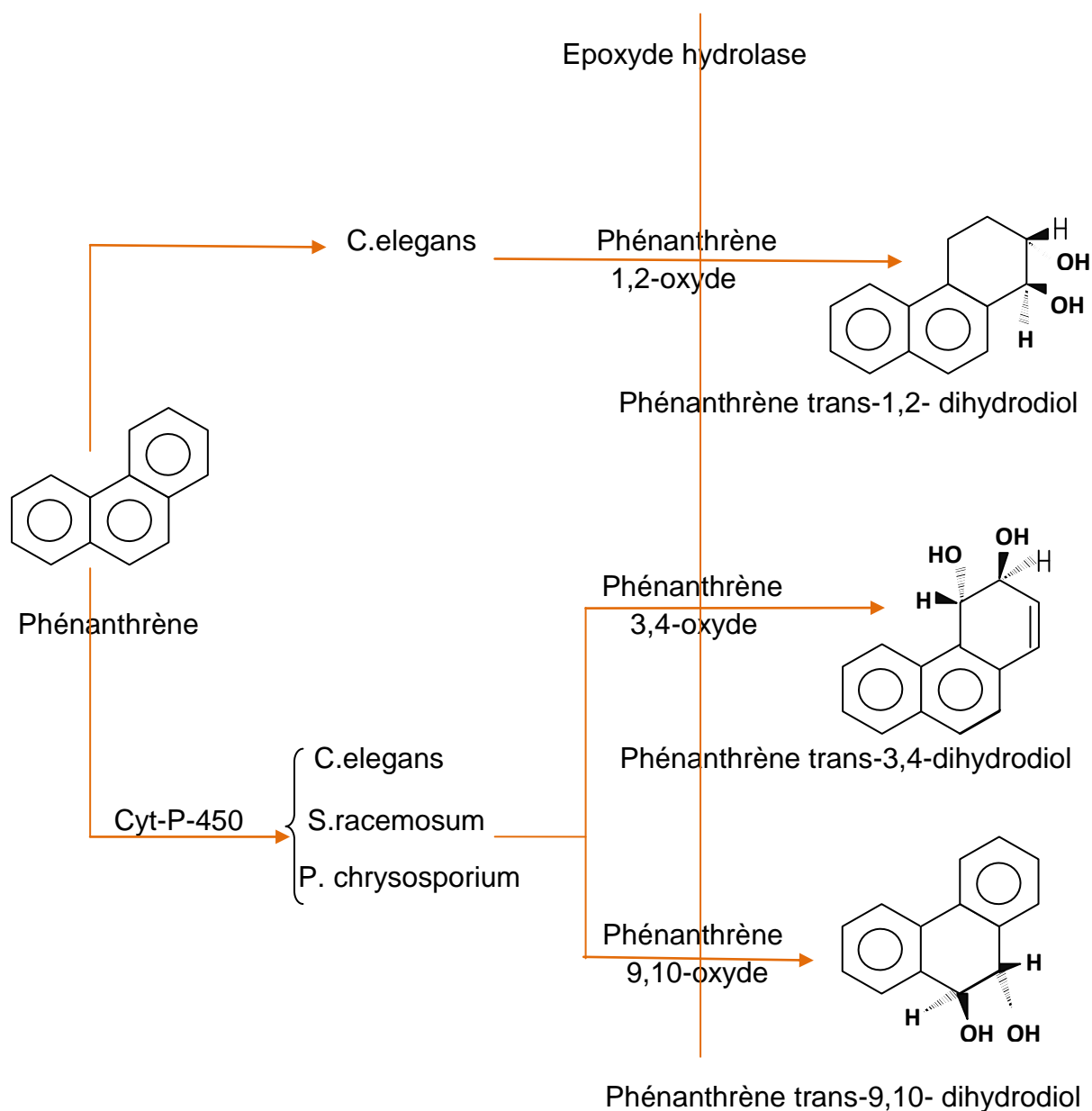


Figure 13 : Métabolisme du phénanthrène par des champignons

III.2.2.2.2. Biodégradation anaérobie des HAP

La biodégradation anaérobie des HAP est basée, d'une part, sous conditions dénitrifiant (cas du naphthalène et de l'acénaphène), dans laquelle le nitrate, le fer ferrique et le sulfate jouent le rôle d'accepteurs d'électrons (Coates *et al.* 1996 ; Coates *et al.* 1997 ; Rockne et Strand, 1998 ; Rockne et Strand, 2001). D'autre part, certaines bactéries sulfato-réductrices favorisent la dégradation des HAP (naphthalène, phénanthrène, fluoranthène). A ce propos, des chercheurs (Zhang et Young, 1997) ont étudié la biodégradation du naphthalène et du phénanthrène sous condition sulfato-réductrice, dans lesquelles, les composés organiques obtenus sont l'acide 2-naphtoïque et l'acide phénantroïque. La figure 14 ci-dessous illustre le mécanisme réactionnel mis en évidence.

➤ 1^{ère} étape

Incorporation d'un groupe chimique réactif par carboxylation ou par scission d'une molécule d'eau (hydroxylation).

La figure 14 suivante montre l'activation de la réaction de biodégradation anaérobie du naphthalène par l'addition de CO₂ (Meckenstock *et al.* 2000)).

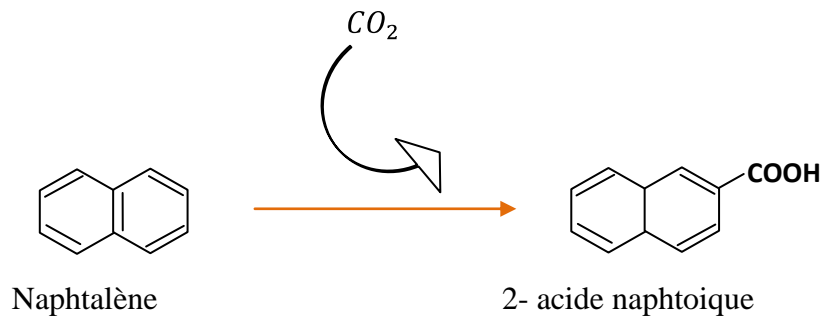


Figure 14 : Activation de la réaction de biodégradation anaérobie du naphthalène par l'addition de CO₂

➤ 2^{ème} étape

Obtention d'un composé carboxylate par hydrogénations successives du cycle non substitué. (Zhang *et al.* 2000 ; Meckenstock *et al.*, 2000 ; Annweiler *et al.*, 2000; Morasch *et al.*, 2000).

La figure 15 suivante montre la voie réductrice de la biodégradation du naphthalène avec les intermédiaires suivants : l'acide 2- naphtoiue, le 1, 2, 3,4-tetrahydro-acide-2-naphtoiue, le 5, 6, 7,8-tetrahydro-2-acide naphtoiue, l'hexahydro-2-acide-naphtoiue, l'octahydro-2-acide-naphtoiue, et le decahydro-2-acide naphtoiue.

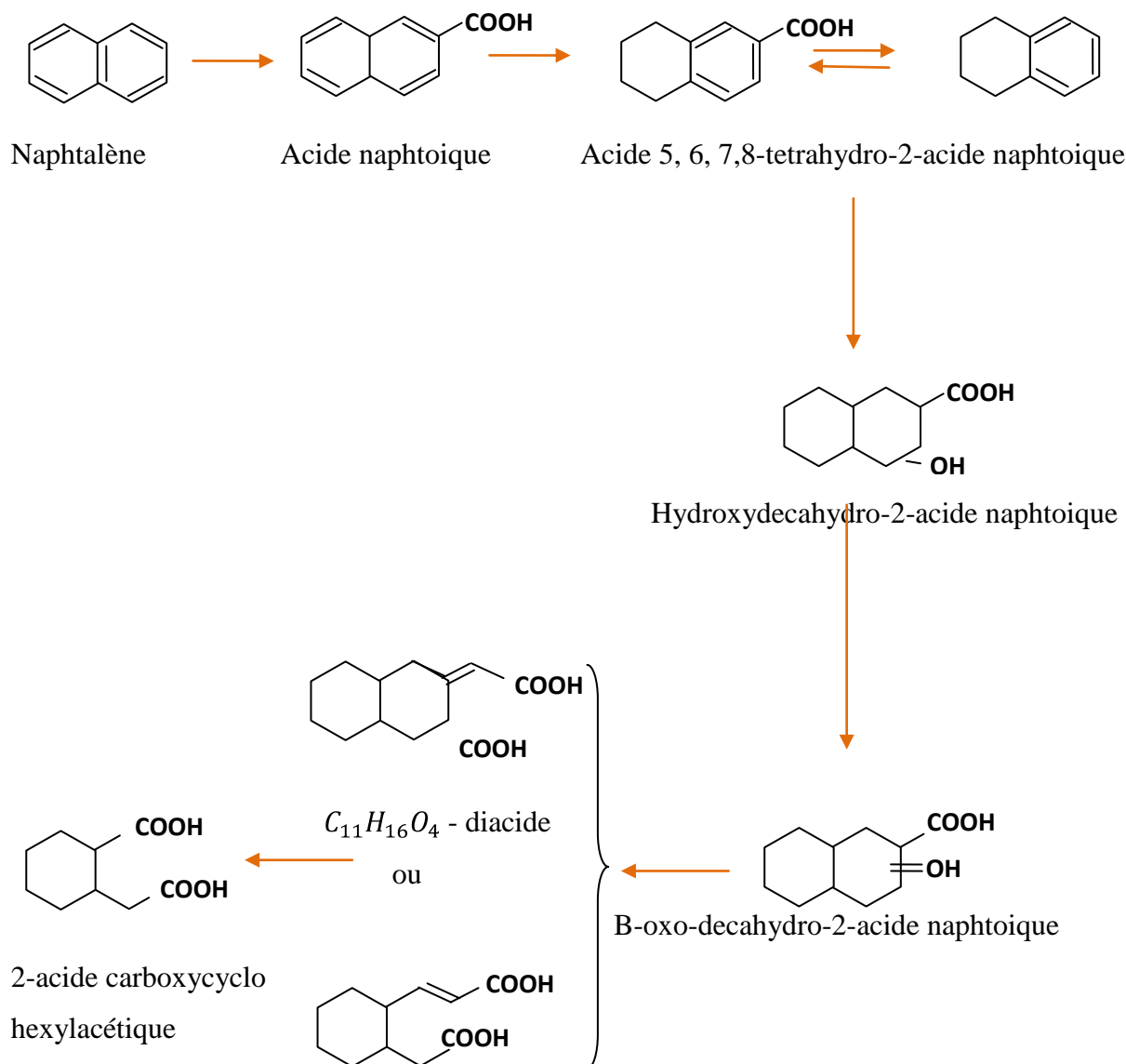


Figure 15 : Biodégradation du naphtalène par voie réductrice

Ainsi, il est remarqué que les microorganismes utilisent le naphtalène et le phénanthrène en tant que seule source de carbone sous conditions sulfato-réductrices ou nitrate-réductrices.

III.2.2.2.3. Facteurs intervenant dans la biodégradation des HAP

III.2.2.2.3.1. Biodisponibilité des HAP

Comme nous avons confirmé, à plusieurs reprises, les HAP de faibles poids moléculaires sont plus facilement dégradés que ceux de hauts poids moléculaires. Ils sont plus accessibles aux microorganismes et, donc, plus biodégradables. En général, dans la biodégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques, les bactéries absorbent les HAP dans le sol et dans les eaux. A cet effet, leur fraction, appelée fraction bio disponible, pouvant être dégradée par les bactéries ne représente qu'une partie des HAP totaux d'un sol. Cela nous

montre que leur biodisponibilité joue un rôle essentiel dans la biodégradation surtout dans des conditions aérobies.

III.2.2.3.2. Phénomènes d'accession du microorganisme aux HAP

Certains hydrocarbures présentent une faible solubilité. Le mécanisme d'accession par les microorganismes s'effectue par plusieurs voies. D'abord, le transfert par solubilisation est observé dans la phase aqueuse ; à ce propos, les bactéries utilisent les molécules solubles dans l'eau, certains auteurs ont montré que la croissance d'une souche alcali gènes NP- ALK est limitée par la solubilité et la vitesse de dissolution du naphthalène où il est observé que la concentration des naphthalènes dissout est suffisante pour les besoins métaboliques et permet la forte croissance de culture. Ensuite, il existe le phénomène de transfert inter facial direct (TID), dans ce mécanisme, les microorganismes utilisent leur forte hydrophobicité à l'interface phase hydrophobe/ phase aqueuse. Le travail de Finnerty et Singer (1984) montre dans une culture que les microorganismes ayant des surfaces hydrophobes peuvent s'associer à des hydrocarbures, et peuvent aussi entrer dans la phase organique. En outre, le travail de Lindley et Heydeman (1986-1988) confirme que le transfert des n-alcanes dans le *Cladosporium resinae* s'effectue en deux étapes, la première consiste à l'adsorption passive d'hydrocarbure sur la surface de la cellule, dans la deuxième, le transport d'hydrocarbure à l'intérieur de la cellule suit la loi cinétique de Michaelis Menten. (Morgan et Watkinson, 1994). Par ailleurs, les bactéries créent de bio surfactant en augmentant l'aire interfaciale entre phase hydrophobe/phase hydrophyle (émulsification) et en permettant l'accélération importante du transfert, il s'agit du transfert interfacial assisté par le bio-surfactant (TIA). En d'autres termes, la surface disponible pour l'attachement direct des microorganismes aux substrats augmente considérablement (Comeau, 1999) grâce à la production massive de bio émulsifiants. Leur formation se produit pendant la croissance des microorganismes sur les hydrocarbures aliphatiques, nous pouvons citer l'emulsane, sécrété par la souche d'*Acinetobacter calcoaceticus* RAG -1 (Foght *et al.* 1989 ; Hommel 1994) et l'alasane, sécrété par l'*Acinetobacter radioresistens* KA53, Selon Toren *et al* en 2002, le complexe alasane provoque une forte augmentation de solubilité des hydrocarbures polyaromatiques dans la phase aqueuse. Parallèlement à cela, d'autres microorganismes, tels les levures sont capables de sécréter des bio émulsifiants comme le *Candida lipolytica*, *Saccharomyces cerevisiae*, ... pouvant dégrader les n-alcanes (Hommel, 1994). A distinguer également la pseudo solubilisation laquelle consiste au transfert micellaire, dans ce cas, les microorganismes produisent des bio-surfactants qui solubilisent le substrat dans des micelles qui sont, à leur, tour directement assimilées (Comeau, 1999).

III.2.2.3. Cinétique de biodégradation

Lors d'un processus de biodégradation, il y a variation de concentration des composés organiques par l'action des microorganismes présents dans le milieu. A cet effet, la disparition des composés organiques dans la matrice solide dépend de plusieurs paramètres :

- La forte concentration des microorganismes présents dans le milieu qui entraîne leur fort pouvoir métabolique.

- Le caractère physico-chimique du milieu pour des réactions aérobie ; les bactéries utilisent l'oxygène dissout dans l'eau contenue dans le sol comme accepteur final d'électron, ailleurs, en milieu anaérobie, ils utilisent les ions nitrates, nitrites, ammonium ou ferriques.

Du point de vue cinétique, la dégradation des composés organiques est différente. En réalité, la dégradation est en fonction de la structure de chaque composé organique à dégrader comme la ramification, la présence des noyaux aromatiques, Elle dépend aussi des facteurs biotiques, à savoir, la compétition entre les microorganismes et des paramètres abiotiques (physique et chimique) comme la température, le pH, le potentiel redox, les concentrations en sel nutritifs, la salinité et surtout en fonction de la concentration des composés organiques à dégrader. A ce propos, une forte concentration en polluant organique favorise le métabolisme permettant au développement des microorganismes. Il vient de confirmer donc qu'il existe plusieurs paramètres intervenant dans la biodégradation des composés organiques. Des études approfondies montrent qu'il existe différents modèles cinétiques permettant de quantifier mathématiquement le processus de dégradation des composés organiques dont les plus utilisés sont :

- le modèle de MONOD,
- le modèle de dégradation instantanée,
- le modèle de dégradation de premier ordre.

III.2.2.3.1. Modèle de MONOD

La biodégradation des composés organiques, leurs voies et les cinétiques des étapes de dégradation enzymatique, sont déterminées dans des conditions expérimentales, le modèle de Monod traduit l'équation de Michaelis et Menten d'une autre manière.

III.2.2.3.1.1. Équation de Michaelis et Menten

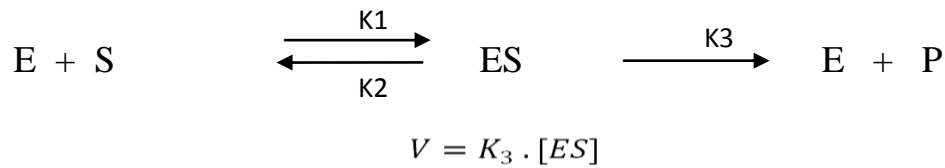
D'après Michaelis et Menten, l'équation traduisant la cinétique enzymatique est donnée par la relation suivante :

$$v_i = \frac{v_{max} \cdot [S]}{K_M + [S]}$$

- v_i désigne la vitesse initiale de la réaction enzymatique pour un substrat S de concentration [S] exprimé en concentration en fonction du temps
- v_{max} est la vitesse initiale maximale, mesurée pour une concentration saturante de substrat, exprimée en concentration en fonction du temps
- [S] : Concentration en substrat (en mol.L⁻¹)²
- K_M est la Constante de Michaelis spécifique de l'enzyme et a la même unité que [S]

$$K_M = \frac{K_2 + K_3}{K_1}$$

Dans cette équation, les constantes K_i sont les constantes de vitesse pour une réaction du modèle suivant :



La figure 16 suivante représente la vitesse de réaction v selon la concentration du substrat $[S]$ selon Michaelis Menten

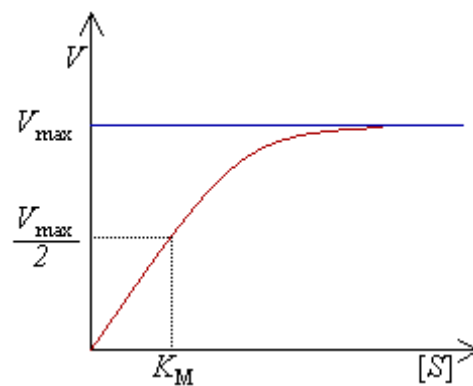


Figure 16 : La vitesse de réaction v selon la concentration du substrat $[S]$ selon Michaelis Menten

III.2.2.3.1.2. Modèle de MONOD

Selon MONOD, il faut considérer d'autres facteurs affectant le mécanisme réactionnel et la cinétique de biodégradation. A ce propos, il faut intervenir d'autres paramètres tels que la concentration en oxygène, la présence d'autres substrats ou d'autres facteurs traduisant la fixation du substrat sur le composé organique. Il faut donc considérer des termes complémentaires dans l'équation de base.

Ainsi le bilan de masse traduisant la dégradation d'un composé organique pour un état donné est :

$$C + qB = C_0 + qB_0$$

(C_0, B_0) , désigne l'état initial

$$C + X = C_0 + X_0$$

Cette équation montre que la croissance des microorganismes est proportionnelle à la consommation en substrat et q reste constant.

Selon Monod, si on considère le phénomène d'adaptation des microorganismes, cette hypothèse n'est plus valable.

Donc, à cet effet, le modèle de biodégradation se traduit par :

$$\frac{dB}{dt} = \lambda B$$

Cette équation montre que le taux d'évolution $\frac{dB}{dt}$ d'une population est proportionnel au nombre d'individus B, et λ [temps T^{-1}].

Dans cette équation, Monod fait intervenir l'effet de concentration en substrat sur le coefficient λ ,

telle que :

$$\lambda = \lambda_{max} \cdot \frac{C}{C + K_s}$$

λ_{max} est le taux maximal de dégradation du substrat et K_s la constante d'affinité du microorganisme pour le substrat considéré.

Donc, la variation en fonction du temps de dégradation en substrat est donnée par la relation suivante.

$$\frac{dC}{dt} = \lambda_{max} \cdot \frac{(C (C_0 + X_0 - C))}{(C + K)}$$

III.2.2.3.2. Modèle de biodégradation instantanée

Selon GSI (Groundwater Service, Inc), en dehors de la dégradation de premier ordre, il existe d'autres réactions pouvant se produire lors du processus de biodégradation. Cependant, la biodégradation est accompagnée par des réactions instantanées, en supposant d'une part que les eaux en amont de la source de pollution contiennent des accepteurs d'électrons. Les eaux traversant la zone source de pollution, les sols contaminés relarguent des hydrocarbures, des sites contaminés par des carburants, tout autre polluant à l'état dissous, En outre, des réactions biologiques peuvent se produire avant que les accepteurs d'électrons disponibles soient en réaction comme dans le cas de la réaction de réduction du fer et dans la réaction de méthanogénèse. Cependant, deux phénomènes doivent être pris en considération pour quantifier la quantité totale d'accepteur d'électrons disponibles pour des réactions biologiques ; le calcul de la différence de concentration en oxygène, nitrate ou sulfate et la mesure de la production des produits métaboliques (fer, méthane, ...). Il est nécessaire d'introduire le « facteur d'utilisation » qui détermine le rapport entre la consommation en oxygène, nitrate, sulfate et la quantité d'hydrocarbures dégradé en tenant compte des coefficients stœchiométriques dans les réactions. Donc, dans le modèle de dégradation instantanée, le taux de biodégradation est estimé comme le rapport des concentrations en accepteurs d'électrons disponibles (concentration des produits finaux) et le facteur d'utilisation.

Ainsi ,
$$BC = \sum \frac{C_i}{F_i}$$

BC : le facteur de biodégradabilité,

C_i : la concentration de l'accepteur d'électron,

F_i : le facteur de correction de l'accepteur d'électron.

III.2.2.3.3. Modèle de biodégradation de premier ordre (Suthersan SS, 1999)

La cinétique de la biodégradation des composés organiques de premier ordre est considérée comme la désintégration des composés radioactifs.

Cependant, la cinétique de dégradation est une équation différentielle de type :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\lambda \cdot C$$

Après intégration, on obtient :

$$C = C_o \cdot e^{-\lambda t}$$

Cette relation désigne la loi de décroissance, traduisant la biodégradation des composés organiques de concentration C_o en fonction du temps t.

Dans cette équation, la période de demi-vie par biodégradation d'un composé organique est :

$$T_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{\lambda} \quad \text{ou} \quad \lambda = \frac{0,693}{T_{\frac{1}{2}}}$$

Donc la dégradation dépend seulement de l'activité des microorganismes suivant une loi de croissance logarithmique lorsque le substrat est totalement disponible en outre la dégradation de 1^{er} ordre est proportionnelle à la densité de population.

La figure 17 suivante représente les ordres cinétiques de dégradation.

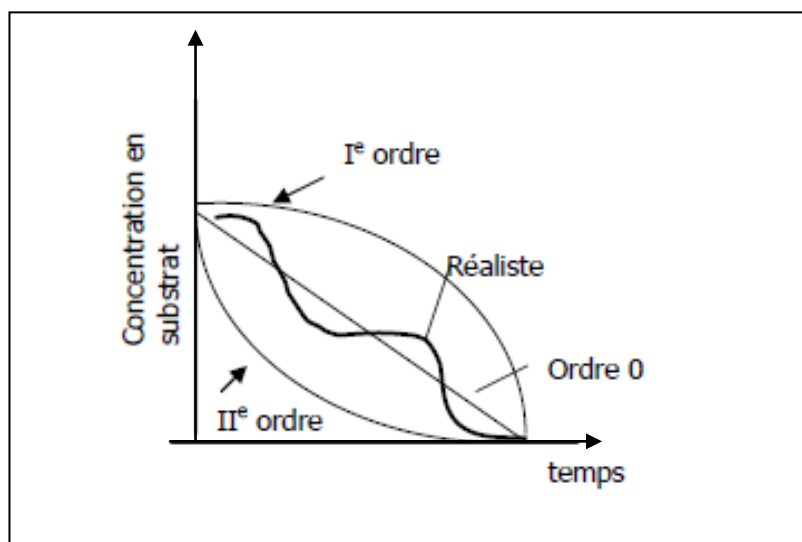


Figure 17 : Ordres cinétiques de dégradation microbienne

III.2.2.3.4. Conclusion

Il existe différentes méthodes de traitement des sols pollués par les hydrocarbures ; les procédés chimiques, physiques et biologiques. Dans ce travail, les procédés biologiques ont été choisis pour le traitement des sols en utilisant le couplage biodégradation/bioventilation. La biodégradation en aérobie des hydrocarbures donne des produits dérivés comme le dioxyde de carbone, l'eau, les composés inorganiques ainsi que les protéines cellulaires. Par contre, en milieu anaérobique, la biodégradation des contaminants hydrocarbures mène à la création d'acides organiques, de méthane et d'hydrogène gazeux. La biodégradation présente plusieurs avantages. Tout d'abord, cette technologie est très destructrice. Si elle est mise en œuvre correctement, la technologie est compétitive au niveau des coûts et présente un bon impact médiatique, technique et environnemental. Cette technologie présente quelques désavantages, en commençant par le fait qu'elle s'applique seulement aux polluants biodégradables. De plus, la présence de métaux et de cyanures dans les sols peut avoir un impact sur la performance de la biodégradation.

PARTIE 2 : RESULTATS EXPERIMENTAUX

Chapitre IV. Matériels et méthodes

Cette étude a été réalisée au sein du laboratoire de L'Unité de Recherche en Génie des Procédés et Génie de l'Environnement URGPGE du Département de Chimie Minérale et de Chimie Physique. L'analyse des paramètres physico-chimiques des échantillons se fait par la méthode approuvée par le centre d'expertise en analyse environnementale du Québec.

IV.1. Matériaux étudiés

Pour la réalisation de ce travail, nous avons utilisé des échantillons des sols et des boues ainsi que des échantillons d'eau provenant de la société Galana Raffinerie Terminale. Les échantillons des sols pour le diagnostic de la pollution en hydrocarbure sont prélevés dans plusieurs endroits à différentes profondeurs, d'une part, pendant la saison sèche (mois de Mai, mois d'Aout et le mois de Septembre) et d'autre part pendant la saison humide (mois de Juillet et mois de Décembre). Les échantillons présentant une contamination de niveau élevé en hydrocarbures et stockés depuis environ une dizaine d'années subissent des traitements d'élimination des hydrocarbures totaux en effectuant le procédé de bioremédiation couplé avec la bioventilation utilisé par la Société Fluid Event. Les sites que nous avons étudiés pour les caractérisations des pollutions de sol et de l'eau sont : le Site A, le Site B et le Site C.

Le tableau 16 suivant présente la nature des échantillons prélevés dans les différents sites.

ZONE		Matrice étudiée		Profondeur (m)	
		Sol	Eau	sol	eau
A	A1	-	Eau de surface	-	Bassin
	A 2	sol	Eau piézométrique	1 - 3	4 - 5
	A 3	sol	Eau piézométrique	1 - 3	4 - 5
	A 4	Sol	Eau piézométrique	1 - 3	4 - 5
	A 5	sol	Eau piézométrique	1 - 3	4 - 5
B	B 1	sol	Eau piézométrique	1 - 3	4 - 5
	B 2	sol	Eau piézométrique	1 - 3	4 - 5
	B 3	sol	Eau piézométrique	1 - 3	4 - 5
	B 4	sol	Eau piézométrique	1 - 3	4 - 5
C : C1, C2 et C3			Eau de surface	-	1,5

Tableau 16 : Informations sur les matériaux étudiés

Les zones d'études se divisent en deux, la zone A et la zone B.

Zone A

Les points de prélèvements concernés sont les suivants :

- Le site A1 dit API désignant le lieu de traitement d'eau de rejet de la société.
- Le site C divisé en sous site dit canal des Pangalanes se divise en 3 sous sites (C1, C2 et C3) dans lequel l'eau ainsi traitée dans la zone A est déversée dans.
 - C1 : 10 m en amont du point de déversement
 - C2 : 10 m en aval du point de déversement
 - C3 : point de déversement à proximité de l'API B

La figure 18 suivante montre l'emplacement des sites A1, C1, C2 et C3 dans la zone A.

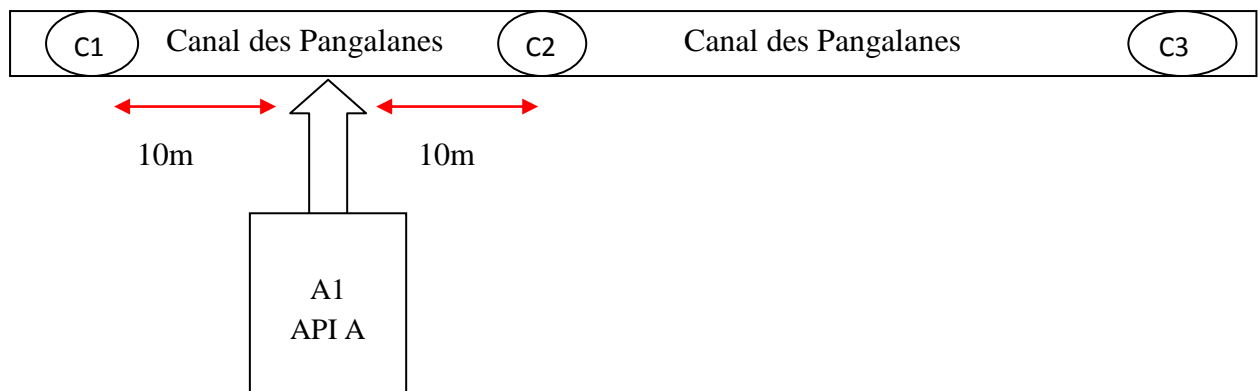


Figure 18 : Présentation des sites A1, C1, C2 et C3 dans la zone A

- Le site A2 : Bac produit brut T61 105
- Le site A3 : Face de l'incinérateur
- Le site A4 : Face centrale radioactive
- Le site A5 : Face du bac T 610 08 et T 610 06

Zone B

- Le site B1 : Face de bac T 61 238 ET
- Le site B2 : Derrière pompérie terminale
- Le site B3 : à coté de chargement wagon
- Le site B4 : Face mur para flamme

IV.2. Propriétés physiques et caractéristiques des matériaux étudiés

Le tableau 17 suivant montre les caractéristiques de la zone étudiée.

		Caractéristique et Activité gérante	
A	A1	-	Zone de traitement des eaux usées
	A2	Sol sableux, humide	Eau parfois de couleur jaunâtre
	A3	Sol sableux, humide	-
	A4	Sol sableux, humide	-
	A5	Sol sableux, humide	-
B	B1	Sol sableux, humide, forte odeur d'HC	Eau parfois de couleur noir grisâtre
	B2	Sol sableux, humide forte odeur d'HC	-
	B3	Sol sableux, humide	-
	B4	Sol sableux, humide, moyen odeur d'HC	-
C			Point de déversement des eaux de rejet

Tableau 17 : Caractéristiques des échantillons des sols et des eaux des sites.

IV.3. Protocoles expérimentaux pour l'analyse des paramètres physico chimiques

Les paramètres physico-chimiques mis en œuvre dans cette étude concernent : la granulométrie, l'humidité, les HCT et les HAP.

IV.3.1. Méthodes d'analyses des hydrocarbures aromatiques polycycliques

La détermination des hydrocarbures aromatiques polycycliques se fait par la méthode MA. 400 – HAP 1.1, approuvée par le Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. (CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. Édition : 2001 - Révision : 2011)

La détermination de la concentration des HAP s'effectue principalement en trois étapes. La première consiste à extraire les HAP à l'aide du dichlorométhane après l'ajout d'étalons de recouvrement. Dans la seconde, il y a transfert de solvant du dichlorométhane à l'hexane si les HAP sont purifiés sur colonne de gel de silice/alumine. Finalement, dans la troisième étape, l'extrait est concentré puis analysé par chromatographie en phase gazeuse. La concentration des HAP est déterminée par comparaison des surfaces chromatographiques obtenues à un temps de rétention donnée entre l'échantillon et celles de chacun des étalons de HAP, tout en tenant compte des surfaces obtenues pour les étalons volumétriques (standards internes). Le résultat obtenu est rapporté en fonction de la récupération de l'étalon de recouvrement associé à un groupe de HAP.

Dans ce présent travail, l'ensemble des HAP en question est la somme des 16 HAP de l'USEPA et l'unité de mesure de la concentration utilisée est le $\mu g/kg$.

IV.3.2. Méthodes d'analyses des hydrocarbures totaux

La détermination des hydrocarbures totaux⁵ se fait par la méthode MA. 400 – HYD. 1.1, approuvée par le centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. Édition : 2007 - Révision : 2013)

Les échantillons de matières liquides aqueuses sont extraits avec de l'hexane à l'aide d'un agitateur mécanique. Les échantillons de matières solides sont d'abord déshydratés avec du sulfate de magnésium anhydre, puis extraits avec de l'hexane à l'aide d'un bain à ultrasons. Quant aux matières liquides organiques, elles sont directement diluées dans l'hexane. Par la suite, du gel de silice est ajouté à l'extrait pour adsorber les substances polaires, puis l'hexane surnageant est analysé par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID). La concentration des hydrocarbures présents dans l'échantillon est déterminée en comparant la surface totale de l'ensemble des pics de n-C10 à n-C50 avec les surfaces des étalons ayant servi à établir la courbe d'étalonnage dans les mêmes conditions de dosage. Dans ce présent travail, l'unité de mesure de la concentration des HCT est le mg/kg ou la ppm.

IV.4. Outils mathématiques

Nous avons utilisé dans cette étude deux outils statistique, d'une part pour l'interprétation des résultats et d'autre part pour l'optimisation du procédé du traitement.

IV.4.1. Analyse en composantes principales

Dans le but d'établir une relation entre les différents paramètres physico-chimique et pour mieux évaluer l'effet de certaines activités sur la qualité des sols du site étudié. Le traitement statistique de l'analyse en composantes principales a été réalisé avec le coefficient de Pearson, sur 8 sites et 16 variables (les 16 HAP : Naphtalène, Anthracène, Phénanthrène, Acénaphène, Acénaphthylène, Fluorène, Pyrène, Fluoranthène, Chrysène, Benzo[a]anthracène, Dibenzo[a,h]Anthracène, Benzo[a]pyrène, Benzo[g,h,i]Pérylène, Benzo[b] Fluoranthène, Benzo[k] Fluoranthène, Indéno [1, 2, 3, c, d] Pyrène) réduit en 5 variables sur lesquelles les 16 HAP sont classé par famille : HAP à 2, 3, 4, 5 et à 6 cycles). Cette méthode est largement utilisée pour interpréter les données (Bennasser, 1997; Bounouira, 2007; EL Mohrit, *et al.* 2008). Les valeurs propres des deux axes factoriels F1 et F2 et leur contribution à l'inertie

⁵Les hydrocarbures totaux désignent la quantité totale de toutes les substances dont les molécules sont formées de carbone et d'hydrogène (les hydrocarbures aliphatiques et les hydrocarbures aromatiques).

totale, déterminent environ 60 % de l'information totale à raison d'une inertie de 40 % et 20 % respectivement pour F1 et F2. Une approche typologique des différentes variables (F1 et F2) selon leurs affinités et regroupements sur les deux premières composantes principales est présentée dans les figures.

Pour étudier donc les variations ainsi que le mode de distribution de concentrations des HAP dans les sites étudiés, nous avons choisi d'utiliser l'ACP. L'analyse en composante principale représente graphiquement les relations entre individus par l'évaluation de leurs ressemblances, ainsi que les relations entre variables par l'évaluation de leurs liaisons. A cet effet, deux individus se ressemblent, ou sont proches, s'ils possèdent des valeurs proches pour l'ensemble des variables et deux variables sont liées si elles ont un fort coefficient de corrélation linéaire. Pour établir un bilan des ressemblances entre individus, nous cherchons à répondre à des questions du type :

- Quels sont les individus qui se ressemblent ?
- Quelles sont ceux qui sont différents ?
- Existe-t-il des groupes homogènes d'individus ?
- Est-il possible de mettre en évidence une typologie des individus ?

Donc pour faire une interprétation par l'ACP, on confirme que :

- Un individu sera du côté des variables pour lesquelles il a de fortes valeurs, inversement il sera du côté opposé des variables pour lesquelles il a de faibles valeurs.
- Plus les valeurs d'un individu sont fortes pour une variable plus il sera éloigné de l'origine suivant l'axe factoriel décrivant le mieux cette variable.
- Deux individus à une même extrémité d'un axe c'est-à-dire éloignés de l'origine sont proches c'est-à-dire se ressemblent.
- Deux variables très corrélées positivement sont du même côté sur un axe.

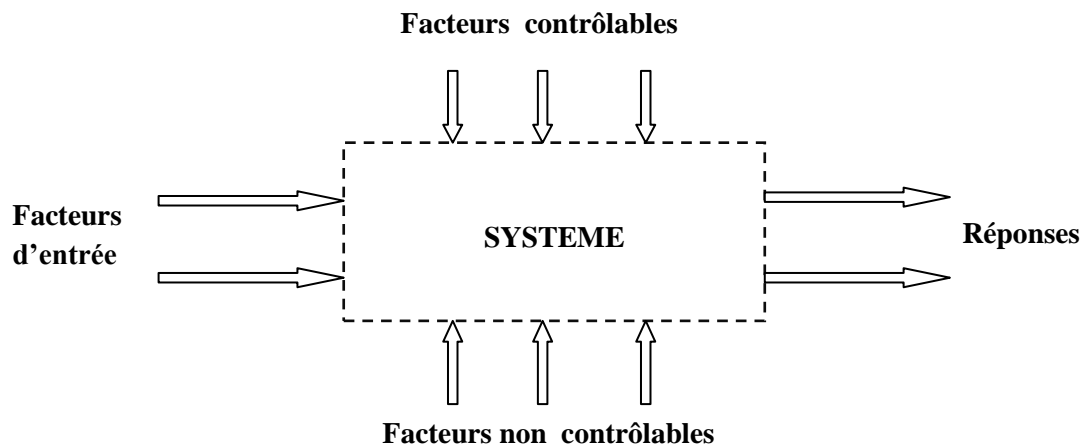
Il est impossible d'interpréter la position d'un individu par rapport à une seule variable, et réciproquement, il n'est pas possible d'interpréter la position d'une variable par rapport à un seul individu. Les interprétations doivent se faire de manière globale.

IV.4.2. Plans d'expériences

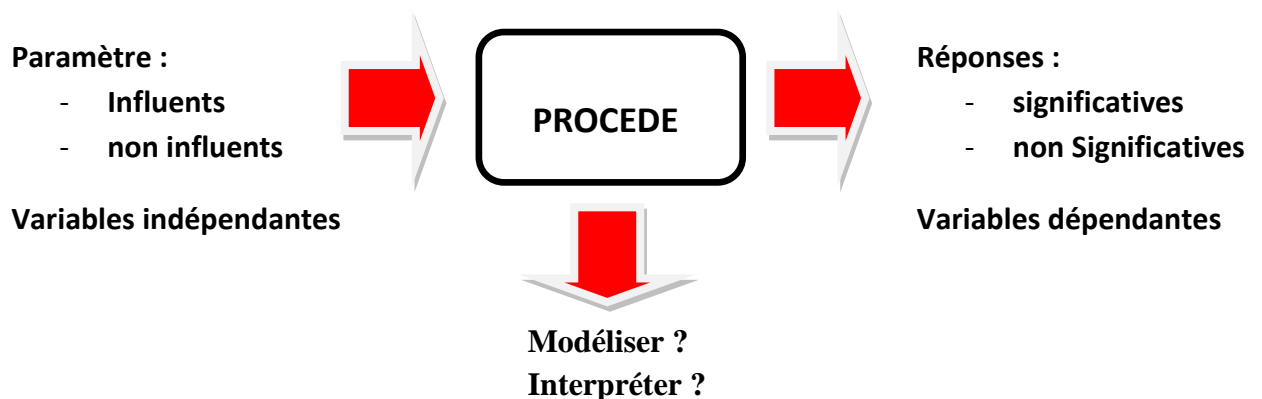
Les plans d'expériences sont des outils mathématiques permettant la détermination des conditions optimales dans une expérience⁶ ou une recherche scientifique ou des études industrielles. Ils interviennent dans plusieurs domaines industriels (industries chimiques, pétrochimiques et pharmaceutiques, industries mécaniques et automobiles et industries métallurgiques). Ils sont utilisés à la détermination des facteurs clés dans la conception d'un nouveau produit ou d'un nouveau procédé, à l'optimisation des réglages d'un procédé de fabrication et à la prédiction par modélisation du comportement d'un procédé. Donc on utilise les plans d'expériences si on cherche un lien entre une grandeur d'intérêt y et des variables x_i selon la relation $y = f(x_i)$.

⁶Une expérience est une intervention volontaire dans un système en fonction pour observer ou mesurer les effets de cette intervention.

L'essentiel consiste à comprendre les réactions du système étudié en fonction des facteurs⁷ susceptibles de modifier. Pour observer ce phénomène, on mesure la réponse⁸ et on établit des relations de cause à effet entre les réponses et les facteurs.



IV.4.2.1. Schéma général



IV.4.2.2. Plan complet

Un plan complet est un plan d'expériences comprenant toutes les combinaisons possibles entre les divers niveaux des différents facteurs pris en considération. Le nombre d'expériences pour un plan complet de k facteurs à h niveaux est égal à h^k .

⁷Les facteurs sont les *paramètres d'entrée* qui interviennent sur le système ou le procédé

⁸Les réponses sont les *paramètres de sortie* qui proviennent du système en fonction des variations des facteurs. La réponse dépend donc de un ou de plusieurs facteurs. Le premier facteur peut être représenté par un axe gradué et orienté. La valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai est appelée *niveau*. Lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur, en général, on limite ses variations entre deux bornes. La borne inférieure est le niveau bas. La borne supérieure est le niveau haut (le niveau bas du facteur est noté par -1 et le niveau haut par +1).

IV.4.2.3. Étapes d'une étude par plans d'expériences

Il existe plusieurs étapes pour la réalisation d'une étude par plans d'expériences

IV.4.2.3.1. Détermination de la réponse et des facteurs d'étude

IV.4.2.3.2. Choix d'un modèle

- Modèle postulé ou modèle à priori.

Le modèle mathématique reliant la réponse y aux facteurs $x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n$ est un modèle polynomial du type

$$y = a_0 + a_1x_1 + \dots + a_nx_n + \sum_{i,j=1}^n i \neq j a_{ij}x_ix_j + \sum_{i,j,k=1}^n i \neq j \neq k a_{ijk}x_ix_jx_k + \dots$$

y est la réponse ou la grandeur d'intérêt, x_i représente le niveau attribué au facteur i par l'expérimentateur pour réaliser un essai, $a_0, a_i, a_{ij}, a_{ijk}$ sont les coefficients du modèle mathématique correspondant aux interactions.

Pour un plan factoriel à 2 facteurs x_1 et x_2 , on a :

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_{12}x_1x_2 + e$$

y est la réponse

x_i représente le niveau attribué au facteur i .

a_0 est la valeur de la réponse au centre du domaine d'étude.

a_1 est l'effet (ou effet principal) du facteur 1.

a_2 est l'effet (ou effet principal) du facteur 2.

a_{12} est l'interaction entre les facteurs 1 et 2.

e est l'écart.

Pour un plan factoriel à 3 facteurs x_1, x_2 et x_3 , on a :

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + a_{23}x_2x_3 + a_{123}x_1x_2x_3$$

- Système d'équations

La réponse pour chaque point expérimental est modélisée par un polynôme dont les coefficients sont les inconnues qu'il faut déterminer. A la fin du plan d'expériences, on a un système de n équations (s'il y a n essais) à p inconnues (s'il y a p coefficients dans le modèle choisi a priori) de la forme :

$$y = Xa + e$$

y : vecteur des réponses.

X : matrice de calcul, ou matrice du modèle, qui dépend des points expérimentaux choisis pour exécuter le plan et du modèle postulé.

a : vecteur des coefficients.

e : vecteur des écarts.

Ce système possède un nombre d'équations inférieur au nombre d'inconnues (n équations et p + n inconnues). La résolution se fait par la méthode de régression basée sur le critère des moindres carrés, et on obtient \hat{a} tel que :

$$\hat{a} = (X'X)^{-1}X'y$$

La matrice X' est la matrice transposée de X .

Trois matrices interviennent constamment dans la théorie des plans d'expériences :

La matrice des coefficients \hat{a}

La matrice d'information $X'X$

La matrice de dispersion $(-X'X)^{-1}$

IV.4.2.3.3. Choix des expériences à réaliser

Dans le cas d'un plan complet 2^2 , on peut écrire le modèle de régression comme suit.

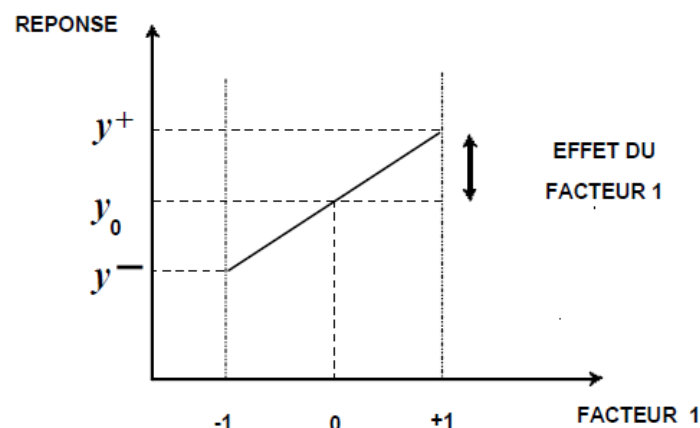
$$\hat{y} = \hat{a}_0 + \hat{a}_1x_1 + \hat{a}_2x_2 + \hat{a}_{12}x_1x_2$$

Le coefficient \hat{a}_0 est la valeur calculée de la réponse au centre du domaine d'étude (Si on donne à x_1 et à x_2 la valeur zéro, on définit le centre du domaine d'étude)

Pour le coefficient \hat{a}_1 , si on place au niveau moyen du facteur 2, en donnant la valeur zéro à x_2 , on a :

$$\hat{y} = \hat{a}_0 + \hat{a}_1x_1$$

Cette relation permet de tracer l'évolution de la réponse prédite dans un plan de coupe $x_2 = 0$. L'effet⁹ du facteur 1 apparaît comme la variation de la réponse quand on passe du niveau zéro au niveau haut du facteur 1.



⁹ Les effets sont des coefficients des facteurs et ceux des interactions dans l'écriture du modèle

Pour le coefficient \hat{a}_{12} , c'est l'interaction entre les deux facteurs 1 et 2.

$$\hat{a}_{12} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{2} (y_4 - y_3) - \frac{1}{2} (y_2 - y_1) \right] = \frac{1}{2} [+ef^+ - ef^-]$$

L'interaction apparaît comme la demi différence entre l'effet du facteur 1 au niveau haut du facteur 2 (effet noté ef^+) et l'effet du facteur 1 au niveau bas du facteur 2 (effet noté ef^-). Elle traduit une variation de l'effet d'un facteur en fonction du niveau d'un autre facteur.

IV.4.2.3.4. Réalisation des essais

Il faut notamment vérifier que les facteurs contrôlables mais non étudiés soient bien fixés à des valeurs précises.

IV.4.2.3.5. Interprétations des résultats des essais

Le plan d'expérience peut être conçu comme un moyen de savoir quels sont les facteurs ou les interactions qui ont une influence statistiquement significative sur la réponse étudiée.

Le principe de l'exploitation est simple: il consiste à calculer les coefficients du modèle polynomial ; plus la valeur absolue du coefficient est élevée, plus le terme correspondant (facteur simple ou interaction) sera influent sur la réponse étudiée. En conclusion de l'étude on fournit la liste des facteurs influents la plupart du temps l'expression du modèle en ne retenant que les coefficients jugés statistiquement significatifs. Une dernière étape obligatoire avant l'utilisation du modèle en production sera de tester par une expérience au centre du domaine expérimental si la valeur prédite par le modèle est proche de la valeur expérimentale. En effet les modèles de plans d'expériences factoriels étudiés ne prennent pas en compte une "courbure" possible au centre du domaine mais considèrent uniquement un comportement linéaire.

IV.4.2.4. Validation d'un modèle

La validation est à exiger pour l'acceptation du modèle.

IV.4.2.4.1. Test de signification des effets du modèle

Pour savoir si les effets sont significatifs¹⁰ à partir des calculs des intervalles de confiance ou de la validation de la linéarité du modèle, il faut faire intervenir d'une part les résidus e_i , c'est-à-dire la différence entre la valeur expérimentale et la valeur prédite par le modèle et, d'autre part un estimateur sans biais de la variance commune des résidus.

Cet estimateur est donné par :

$$s^2 = \frac{\sum e_i^2}{n - p}$$

¹⁰ Un effet est dit significatif si la variable ou l'interaction qui lui est associée a une influence sur la réponse

où n est le nombre d'expériences réalisées et p le nombre de coefficients du modèle. Dans ces conditions, on peut montrer que tous les effets ont la même variance donnée par :

$$s_i^2 = \frac{s^2}{n}$$

où n est le nombre d'expériences réalisées.

Pour un plan complet 2^3 , il y a 8 expériences et 8 effets (3 effets pour les facteurs, 3 effets pour les interactions d'ordre 2 et enfin 1 effet pour l'interaction d'ordre 3). Il est donc préférable de négliger les interactions d'ordre élevé (3 ou plus).

IV.4.2.4.2. Réalisation du test de signification des effets

Le test de signification des effets est l'un des outils permettant la validation du modèle.

IV.4.2.4.2.1. Test de Student

On utilise le test $\ll t \gg$ de Student. A ce propos, pour un risque donné, un effet sera dit significatif s'il est significativement différent de 0. On testera donc l'hypothèse :

$H_0 = \ll a_i = 0 \gg$. Par contre ; $H_1 = \ll a_i \neq 0 \gg$

En effet, on calcule

$$t_i = \frac{|a_i|}{s_i}$$

Dans ce cas, on utilise le table de Student (en annexe) à $n = n - p$ degrés de liberté où n est le nombre d'expériences réalisées et p le nombre d'effets y compris la constante. On choisit un risque de première espèce α (le plus souvent 5% ou 1%) et on lit dans cette table la valeur $t_{crit}(\alpha, n)$, en utilisant la partie de la table relative à un test bilatéral. La règle du test est alors la suivante :

F Si $t_i > t_{crit}(\alpha, n)$, on rejette H_0 au risque accepté.

F Si $t_i < t_{crit}(\alpha, n)$, on accepte H_0 au risque accepté.

Si l'hypothèse H_0 est acceptée, cela veut dire que l'effet en question n'est pas, au risque α significativement différent de 0 et donc que la variable qui lui est associée n'a pas d'influence sur la réponse.

IV.4.2.4.2.2. Test de Fischer : analyse de la variance /validation du modèle linéaire

L'essentiel sur l'analyse de la variance consiste à comparer à l'aide d'un test F la somme des carrés des écarts due au modèle, avec la somme des carrés des résidus. A cet effet nous considérons les paramètres suivants : SCEL, SCER et STCE. Dans les relations ci-dessous ;

Y_i désigne les réponses observées lors de la réalisation des expériences

Y_i^{est} désigne la réponse estimée à l'aide du modèle linéaire

Y_{moy} désigne la moyenne des réponses

- SCEL (somme des carrés des écarts dus à la liaison) est la variation due à la liaison linéaire,

$$SCEL = \sum (Y_i^{est} - Y_{moy})^2$$

- SCER (somme des carrés des écarts des résidus) définit la variation résiduelle,

$$SCER = \sum (Y_i - Y_i^{est})^2$$

- STCE (somme totale des carrés des écarts) est la variation totale,

$$STCE = SCEL + SCER$$

- carré moyen (quotient d'une somme de carrés par son degré de liberté).

Le tableau suivant présente le degré de liberté (DDL) des carrés des écarts et des carrés des résidus

Carré moyen	SCEL	SCER	SCET
	P - 1	n - p	n - 1
Degré de liberté	p est le nombre de coefficients estimés à partir du modèle	n est le nombre d'expériences réalisées	

- CML est le carré moyen associé à SCEL
- CMR est le carré moyen associé à SCER

D'après ces paramètres, le tableau de l'analyse de variance se présente comme suit

Variation	Somme des carrés	DDL	Carré moyen	F
Liaison	SCEL	p - 1	$CML = \frac{SCEL}{p - 1}$	$F_{obs} = \frac{CML}{S^2}$
Résidus	SCER	n - p	$CMR = \frac{SCER}{n - p} = S^2$	
Totale	STCE	n - 1		

avec (p-1) et (n - p) degrés de liberté pour SCEL et pour SCER. Le test F permet de comparer pour un risque donné le Fobs avec le F(critique) de la table de Fisher-Snédecor.

Le test est comme suit :

Hypothèse H0 : " les deux carrés moyens sont de même grandeur" et donc la régression n'est pas significative.

Hypothèse H1 : " le carré moyen dû à la régression est significativement plus grand que le carré moyen dû aux résidus" donc la régression est globalement significative

La règle du test est alors pour un risque α choisi:

Si F_{obs} est inférieure au $F_{critique}$, on accepte l'hypothèse H_0 .

Si F_{obs} est supérieur au $F_{critique}$, on accepte l'hypothèse H_1 avec la confiance $1 - \alpha$.

IV.4.2.5. Applications

Plusieurs opérations sont réalisées sur le traitement des sols durant les trois dernières années.

Pour la réalisation de l'étude par la méthode des plans d'expériences, nous avons choisis 8 lots différents dont les caractéristiques sont données dans le tableau suivant.

Essai	1	2	3	4	5	6	7	8
Lot	P	O	I	J	L	K	N	M
Sols pollués(m^3)	210	210	210	210	210	210	210	210
NPK (Kg)	225	225	225	225	225	225	225	225
Biorep22 (L)	45	43,5	45	42,5	37,5	40	35,5	35
Pailles/sciures (m^3)	3,25	3	4	3,5	3	4	3,5	3,75
Durée du traitement (jours)	250	275	250	280	250	275	250	275
Résultats (mg/Kg)	1037,3664	948,8504	1025,2632	1105,676	985,0568	924,7472	964,9536	1065,4696

IV.5. Le procédé de biodégradation aérobie par ventilation

A Madagascar, la quantité de sol à décontaminer est moyenne, la société FLUID EVENT s'est engagée pour le traitement en utilisant le procédé de bioventilation couplé avec la biodégradation. C'est une méthode sur site qui consiste à excaver le sol en cherchant à favoriser un mécanisme d'aérobie naturel. Les résultats dépendent de l'aération, du taux d'humidité et de l'apport en nutriment. Dans le procédé de compostage, le sol pollué est mélangé à un substrat organique, réparti en plusieurs tas sur le site pour favoriser l'action des micro-organismes. La méthode est très longue mais très fiable. Elle s'applique pour des contaminants aisément biodégradables. L'essentiel consiste à cultiver des microorganismes sur les sols contaminés. Le processus peut s'effectuer en présence ou en l'absence d'oxygène. Cette technologie est applicable sur une pile de sols excavés ou de façon *in-situ*. Le principe de volatilisation, quant à lui, consiste en l'injection d'air dans les sols afin de permettre au contaminant de s'y accrocher. L'utilisation simultanée ou séquentielle des principes de biodégradation et de volatilisation mène à la bioventilation. Cependant, la bioventillation implique un système de ventilation permettant de transporter l'oxygène dans le sous-sol, où les microorganismes sont stimulés afin de métaboliser les composés organiques carbonées. Au cours de l'opération, il y a injection des nutriments dans les sols, ajustement du taux d'humidité, ajout des composés libérateurs d'oxygène, ou encore ajustement des réactions chimiques (par l'ajout d'électrons)

IV.5.1. Présentation du procédé

Le procédé biologique mis en œuvre au cours de l'étude est la biodégradation aérobie couplée par la ventilation : bioventilation. C'est une méthode écologique permettant la destruction des déchets d'hydrocarbures polluants tout en respectant l'environnement et l'obtention en fin de cycle, un fertilisant pouvant être utilisé en agriculture ou en reboisement. La biodégradation consiste à créer les conditions favorables aux activités métaboliques de micro-organismes, naturellement présents dans le sol ou dans l'eau en faibles quantités, qui vont dégrader les contaminants organiques.

Les conditions favorables au traitement sont :

- Le pH ne joue pas un rôle particulièrement important sous réserve de valeurs proches de la neutralité ($5,5 \leq pH \leq 9$)
- La température a une grande influence. La biodégradation maximale se situe aux alentours de 35°C. Au-dessous de 10°C, elle ne se produit plus.
- L'aération favorise l'évaporation et les réactions chimiques d'oxydation
- L'humidité de 15% est optimale.
- Les essais sur le terrain montrent que l'épuration biologique ne se produit que si la concentration en hydrocarbures n'est pas très élevée (supérieur à 50 000 ppm).

Bien que dans tous les sites contaminés, la nature soit déjà à l'œuvre, l'apport sur un site, prévu et construit à cet effet, de mélanges de pailles destinés à permettre l'oxygénation de la culture, de nutriments, de surfactants et d'eau pour assurer un bon développement des micro-organismes permet d'accélérer le processus de biodégradation des hydrocarbures.

IV.5.2. Réacteur du traitement

L'essentiel consiste à réaliser et à faciliter la biodégradation dans un contenant installé sur le site en ajoutant au sol les nutriments nécessaires aux micro-organismes.

La technique est une mise en andain des cultures sur une dalle partagée en deux zones :

- la zone de réception et de préparation où les mélanges seront réalisés puis contrôlés jusqu'à la constatation du départ de la maturation.
- La zone de culture sur laquelle les mélanges maturés seront stockés sous la forme de talus de 2,5 m à la base et de 2,5 à 3 m de haut jusqu'à l'obtention du résultat final.

A noter qu'une oxygénation par retournement après 5 à 6 mois est nécessaire et qu'un contrôle permanent de l'humidification sera réalisé quotidiennement pour permettre le bon développement des micro-organismes. La biodégradation ne produit pas de pollution connexe contrairement aux autres méthodes telles que l'incinération ou la centrifugation car cette méthode ne fait appel qu'à des agents naturels pour dégrader les chaînes carbonées des hydrocarbures. Cette technique est une atténuation naturelle contrôlée permettant aussi bien la destruction des hydrocarbures que la restauration de sols ou de nappes phréatiques pollués, fondée sur une élimination naturelle.

La méthode devra également permettre de respecter d'un point de vue réglementaire, les valeurs en termes d'épandage sur des terres industrielles ou destinées au reboisement que nous rappelons ci-dessous :

- inférieure à 1000 ppm de HCT par kg/MS (matières sèches)
- inférieure à 150 mg/kg de M.S. pour le Chrome
- inférieure à 100 mg/kg de M.S. pour le plomb.

IV.5.2.1. Prétraitement

Le prétraitement des sols est une opération essentielle qui consiste à enlever les gros éléments (cailloux, blocs, fragments de béton) non adaptés au traitement biologique et à obtenir un matériau ayant une granulométrie et une structure relativement homogène. Le prétraitement commence dès l'arrivée des sols sur le centre de traitement c'est-à-dire au moment de la constitution de l'andain.

IV.5.2.2. Le traitement biologique

Le traitement biologique des sols pollués repose sur la biodégradation des hydrocarbures par des bactéries ou des champignons.

Pour accélérer le processus naturel et permettre une bonne dégradation, les procédés mis en œuvre :

- provoquent une aération forcée dans l'andain
- comportent des ajouts : parfois de bactéries exogènes aux sols pollués, et / ou des nutriments et /ou des agents structurants,
- assurent un maintien de l'humidité favorable à l'activité bactérienne.

IV.5.2.3. Les micro-organismes

Les micro-organismes responsables de la biodégradation sont soit endogènes (ceux présents naturellement dans les sols pollués) soit exogènes (ajoutés aux sols pollués). Les bactéries exogènes sont produites (mises en culture) sur place dans un fermenteur à partir de souches qui peuvent provenir de stations d'épuration ou d'autres origines (souches commercialisées par des prestataires spécialisés, ...). Le caractère non pathogène de ces bactéries est vérifié, elles ne sont pas génétiquement modifiées. L'ajout de ces bactéries est fait pendant le traitement par des drains qui peuvent aussi servir à l'aération, à l'apport de nutriments et à l'arrosage.

IV.5.2.4. L'arrosage

Le développement de l'activité microbienne nécessite des conditions d'humidité suffisantes. L'humidification s'effectue soit par arrosage des andains, soit lors de débâchage et retournements sur les centres du traitement.

IV.5.2.5. Les nutriments

L'apport des nutriments dépend de la caractéristique du sol, c'est à dire selon la composition du sol pollué. Les nutriments sont souvent apportés sous forme d'engrais liquide et sont à base de phosphore, azote et potassium. Ils peuvent être apportés au moment de la constitution de l'andain ou au cours du traitement.

IV.5.2.6. Les agents structurants

Des agents structurants peuvent ou non être rajoutés de 10 à 30 %. Ils ont pour rôle de maintenir ou d'accroître la porosité, favorisant l'aération, et d'apporter des éléments chimiques et organiques nécessaires à la biodégradation. Le plus souvent utilisé est le compost de déchets végétaux qui constitue également un apport de nutriments et de micro-organismes. L'adjonction d'agents structurants se fait à la fin de l'opération.

IV.5.2.7. L'aération

L'aération des sols est nécessaire au développement des micro-organismes. Il s'agit d'une aération de type statique par la mise en place d'une ventilation forcée dans les centres d'andain ou par une ventilation dynamique (avec retournements).

L'aération peut se faire par insufflation et est assurée par des ventilateurs, les drains sont disposés à la base des andains ou à la base et à différentes hauteurs au sein de l'andain. Il s'agit soit de drains souples qui en général sont non réutilisés, soit de drains rigides en PVC. Sur certains sites, l'air est chauffé pour optimiser les conditions de la dégradation biologique (température optimale entre 25 °C et 35 °C). Ce procédé permet de quantifier les variations de températures constatées au sein des andains entre l'hiver et l'été.

IV.5.3. Structure du traitement

Le traitement des sols pollués se fait sous forme d'andain constitué :

- soit des sols provenant d'un seul site pollué,
- soit des sols provenant de plusieurs sites mais présentant une homogénéité sur l'origine de la pollution, la nature et la concentration en polluants.

Les dimensions des andains disposés en général sur le centre de traitement sont de l'ordre de 600 m³. Il s'agit d'un monticule de sol de forme allongée de 3,5 m de hauteur, 25 m de longueur et 7 m de largeur. Les andains sont installés sur la plateforme étanche permettant la collecte et le recyclage ou le traitement des lixiviats. Ils seront recouverts des bâches. La décomposition des matières organiques s'effectue en 5 étapes.

- Oxydation,
- Réduction,
- Dégradation
- Conversion
- Maturation.

À la fin du processus de biodégradation, on obtient le compost de couleur brun foncé ou noire : en notant que le compost passe par diverses phases lors de la biodégradation : jeune, moyen et mûr.

IV.5.4. Schéma du traitement et détails sur les étapes de procédé par bioventilation.

Un système de drains à la base est raccordé au système d'aspiration vers l'extérieur. Un dispositif d'humidification et d'apports de micro-organismes ou nutriments en partie supérieure est mis sous une couverture comme une bâche avec un système d'oxygénation.

La figure 19 suivante illustre le schéma du traitement.

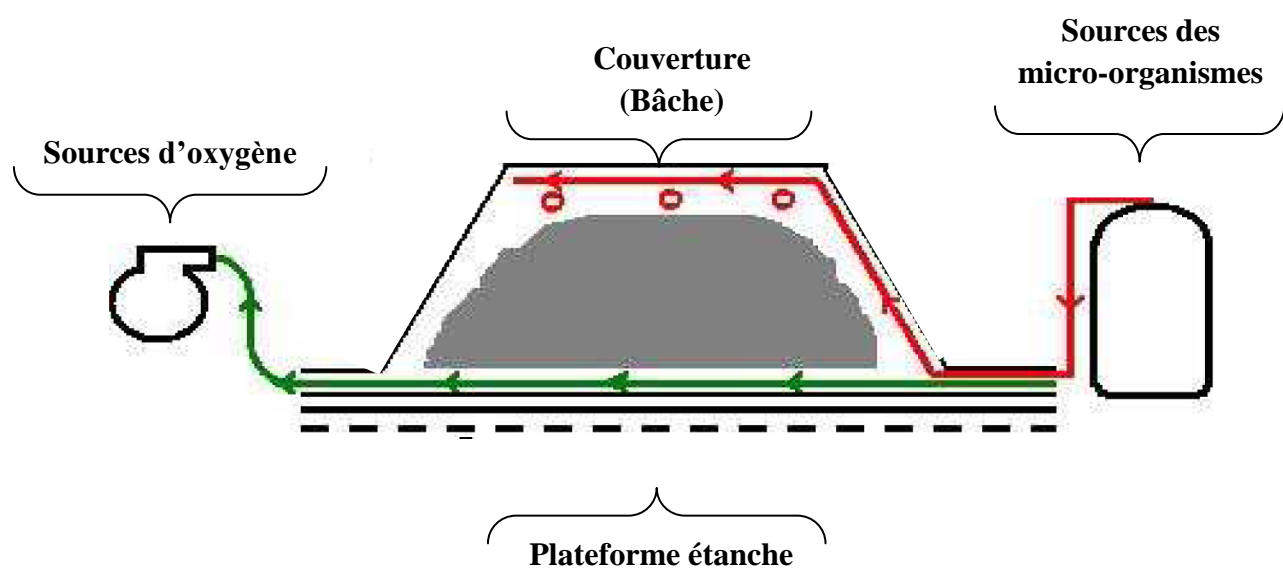


Figure 19 : Schéma du traitement

L'opération consiste :

- Au transport des sols pollués du site de stockage vers le centre de traitement.
- A l'épandage du sol sur la zone de préparation.
- A mélanger et à prendre deux échantillons pour l'analyse des HCT.
- Une fois le résultat (HCT et MS) est obtenu après analyse, nous procédons au début de culture, c'est-à-dire, étaler le sol pollué sur la surface de la zone de préparation d'une épaisseur de 50 cm, rajouter des coproduits comme la paille ou sciure de bois en dessus avec la même proportion en volume, aussi rajouter du NPK pour stimuler la croissance des micro-organismes.

Les conditions idéales pour la croissance des bactéries sont les suivantes :

- pH : 5 à 9
- Humidité : 40 à 75% de la capacité de rétention d'eau
- Température : 20 à 50°C

Le dosage des coproduits, nutriments et produits d'accélération de la dégradation pour 1m³ de sol pollué est :

- Paille ou sciure de bois : 110% du volume
- NPK : 108% du volume
- Accélérateur de biodégradation BIOREP22¹¹ : 21,50 % du volume

Préparations et opérations

- Malaxer le tout pour avoir un andain homogène
- Transférer les produits malaxés vers la zone de traitement destinée
- Installer les canalisations d'aération et connecter avec le système de ventilation.
- Couvrir l'andain pour maintenir la température intérieure
- Mettre en marche le système de ventilation

Le prochain retournement mécanique de l'andain aura lieu après 15 jours. Une fois que le taux de HCT est inférieure à 1000 ppm le compost est autorisé à sortir du centre du traitement pour être utilisé en agriculture.

¹¹ Le BIOREP22 est un composé organique (tensioactifs) de formule : 2-butoxyéthanol

CHAPITRE V. RESULTATS ET DISCUSSIONS

Le diagnostic d'un site est nécessaire et permet de confirmer ou pas la présence des polluants et de situer le contexte environnemental du site, accompagné de l'évaluation selon les critères suivants : site nécessitant des investigations approfondies ou site à surveiller ou site ne nécessitant pas d'autres investigations dans les conditions d'usage et d'environnement.

V.1. Analyses et diagnostics des échantillons

Plusieurs paramètres sont nécessaires pour évaluer la pollution de la zone étudiée

V.1.1. Granulométrie

La granulométrie permet de déterminer la partie du sol dans laquelle la pollution s'accumule.

V.1.1.1. Résultats

Les tableaux 18 (a) et 18 (b) suivants présentent la granulométrie des sols étudiés dans la zone A et B.

Granulométrie du sol dans la zone A

Tableau 18 (a)

Diamètres des particules (μm)	Granulométrie du sol (% cumulé par rapport à la masse totale)			
	A2	A3	A4	A5
>200	0	0	0	0
>500	5,3	4,5	5,2	4,7
>1000	16	18	15,1	17,6
>2800	43,5	49,2	45,8	46,3

Granulométrie du sol dans la zone B

Tableau 18 (b)

Diamètres des particules (μm)	Granulométrie du sol (% cumulé par rapport à la masse totale)			
	B1	B2	B3	B4
>200	0	0	0	0
>500	6,1	5,3	5,8	5,7
>1000	14,8	17	14,5	16
>2800	36,5	32,5	35,9	33
>4000	42,6	45,2	43,8	45,3

Tableau 18 (a) et (b) : Granulométrie des sols étudiés dans la zone A et B

V.1.1.2. Interprétations

Sur l'ensemble du sol étudié, la pollution organique se trouve dans la tache granulométrie supérieure à 500.

V.1.2. Humidité

L'humidité des sols étudiés est mesurée pendant la saison humide.

V.1.1.1. Résultats

Les tableaux 19 (a) et (b) suivants présentent l'humidité des sols étudiés dans la zone A et B. L'humidité est donnée par la relation suivante :

$$\% \text{ Humidité} = \frac{\text{Perte en eau}}{\text{Masse avant séchage}}$$

Pourcentage d'humidité des sols dans la zone A

Tableau 19 (a)

sol	A2	A3	A4	A5
% Humidité des sols	33	37	34,5	33,5

Pourcentage d'humidité des sols dans la zone B

Tableau 19 (b)

sol	B1	B2	B3	B4
% Humidité des sols	36	33,3	34	35

Tableau 19 (a) et (b) : Humidité des sols étudiés dans la zone A et B

V.1.1.2. Interprétations

L'humidité des sols varie de 33 à 37 %, les sols dans le site A3 et dans le site B1 présentent une humidité élevée.

V.1.3. Analyse des hydrocarbures dans les eaux

Le site A1 dit APIA est la zone de traitement des eaux de rejets de la société. En entrée de cette zone, nous avons une teneur très élevée supérieure à 10 000 ppm d'hydrocarbures et en sortie nous avons une teneur de 5 - 10 ppm. Les tableaux suivants présentent les concentrations des hydrocarbures après le point de traitement durant 2010 et 2012.

V.1.3.1. Résultats

V.1.3.1.1. Concentration de HCT dans les sites A1, C1, C2 et C3 en 2010

Le tableau 20 suivant montre la concentration de HCT dans les sites A1, C1, C2 et C3 pour l'année 2010.

Sites	Jan	Fév.	Mar	Avr	Mai	Jui	Jui	Aou	Sep	Oct	Nov	Dec
A1	7,65	7,58	7,4	8,76	7,28	6,51	7,72	8,04	8,11	8,64	7,48	8,04
C1	5,08	5,07	5,12	6,1	6,95	6,32	6,67	7,35	7,28	7,51	6,6	7,23
C2	5,02	5,04	5,17	5,87	6,77	6,4	6,84	7,62	7,36	7,36	6,73	6,94
C3	9,17	9,19	9,08	13,27	17,81	25,38	37,11	27,5	21,8	26,04	20,59	27,5

Tableau 20 : Concentration de HCT en ppm dans les sites A1, C1, C2 et C3 pour l'année 2010

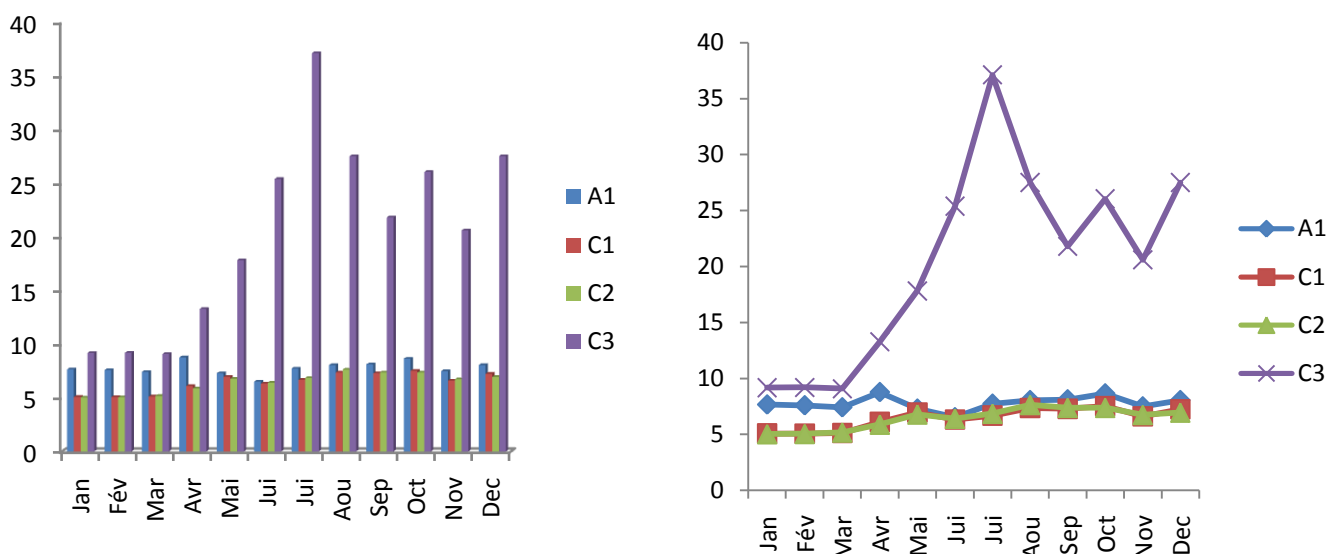


Figure 20 (a) : Courbe de variation des concentrations des HCT dans le site A1, C1, C2, C3 en 2010

V.1.3.1.2. Concentration de HCT dans les sites A1, C1, C2 et C3 en 2012

Le tableau 21 suivant montre la concentration de HCT en ppm dans les sites A1, C1, C2 et C3 pour l'année 2012.

Sites	Jan	Fév.	Mar	Avr	Mai	Jui	Jui	Aou	Sep	Oct	Nov	Dec
A1	8,91	8,17	8,35	7,36	6,7	6,27	6,51	5,86	7,2	6,42	6,29	6,34
C1	7,04	6,01	5,16	4,79	5,64	5,8	4,03	3,37	5,74	5,81	5,02	5,03
C2	7,11	6,05	5,16	4,79	5,66	5,81	4,27	3,4	6,53	5,87	5,14	5,17
C3	22,06	13,05	15,84	18,86	18,04	30,66	25,86	23,65	21,04	20,69	19,36	10,83

Tableau 21 : Concentration de HCT en ppm dans les sites A1, C1, C2 et C3 pour l'année 2012

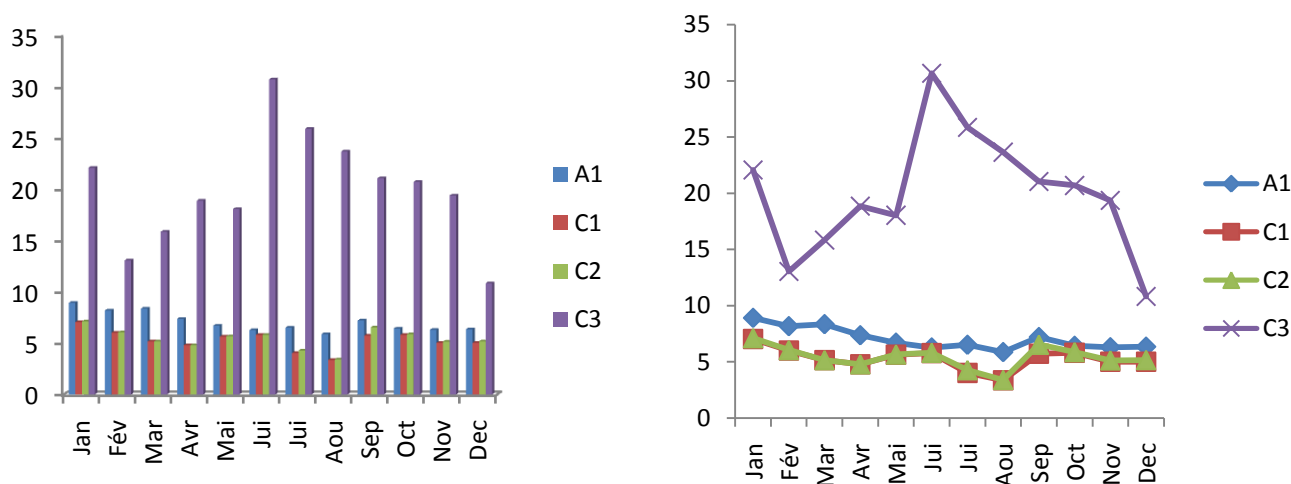


Figure 20 (b) : Courbe de variation des concentrations des HCT dans le site A1, C1, C2, C3 en 2012

V.1.3.2. Interprétations

Les tableaux 20 et 21 montrent les différentes concentrations en HCT dans les sites, les concentrations varient de 5,02 pour C2 en Janvier à 37,11 pour C3 en Juillet. En effet le site C3 présente une forte concentration en HCT, ceci est dû aux activités faites aux alentours de ce site. Cependant, le site A1 présente également des teneurs assez élevées en HCT, il s'agit dans ce cas du site de traitement des eaux de rejets API. On peut noter aussi que d'autres sites comme les sites C1 et C2 sont non pollués. Ces sites sont situés à 10 m en amont et en aval du point de déversement du site A1. Les courbes de concentrations présentent une allure triimodale pour le site C3, en outre l'allure de la courbe de concentration pour les trois sites est similaire. En effet, les teneurs en hydrocarbures commencent à augmenter à partir du mois de Mars, les concentrations les plus élevées sont enregistrées pendant la saison humide (vers mi- juillet et en Décembre)

V.1.3.3. Conclusion

Selon la valeur limite acceptable pour la teneur en HCT dans les eaux de rejets d'après la norme environnementale de l'Office National pour l'Environnement, telle que 10 ppm <VLA, on observe que la teneur en hydrocarbures totaux pour le site C3 est très élevée, cela signifie qu'il y a une contamination par les hydrocarbures dans cette zone. Par contre, les concentrations en hydrocarbure dans les trois autres sites (A1, C1 et C2) sont suffisamment faibles par rapport à la VLA ; cela confirme l'efficacité du traitement des eaux usées dans ces zones.

V.1.4. Analyses des HCT et des HAP dans les sols

V.1.4.1. Analyses des hydrocarbures totaux

L'analyse des sols très contaminés à l'intérieur du site montre une teneur supérieure à 60 000 ppm de HCT ce qui est un cas extrêmement dangereux pour la santé et surtout pour l'environnement.

V.1.4.1.1. Résultats

Le tableau 22 suivant illustre les concentrations en ppm des hydrocarbures dans l'eau de la zone A et dans la zone B

Sites	Saison sèche	Saison humide
A2	5,89	3,77
A3	7,63	6,48
A4	4,11	3,69
A5	3,08	1,74
B1	895,62	744,22
B2	2,51	1,09
B3	3,05	2,16
B4	124,16	118,53

Tableau 22 : Concentrations en hydrocarbures dans l'eau de la zone A et dans la zone B

V.1.4.1.2. Interprétations

Les concentrations en hydrocarbures dans les sites varient de 1,09 à 895,62 ppm, cette observation confirme que tous les sites sont contaminés.

V.1.4.2. Analyse globale en Hydrocarbures aromatiques polycycliques

Les résultats pour chaque site sont comparés entre eux statistiquement à l'aide de l'analyse en composantes principales

V.1.4.2.1. Résultats

Les concentrations en HAP somme des 16 HAP de la liste US-EPA (Empereur-Bissonnet *et al.* 2002) pour les sols des sites A, et B pendant la saison sèche et pendant la saison humide sont rassemblés dans les tableaux 23 (a), (b), (c) et (d) suivants :

Tableau 23 (a)

Site A	Saison sèche			
	Sol (Σ 16HAP)			Eau HCT
	Profondeur			Profondeur
	1m	2m	3m	4 m
A1	-	-	-	9,2
A2	425,266667 \pm 131,071846	165,363333 \pm 16,4935	33,9066667 \pm 13,25196	5,89
A3	173,093333 \pm 101,483125	88,9746667 \pm 49,28294	22,24 \pm 12,323856	7,63
A4	106,946667 \pm 2,838665	56,2233333 \pm 1,5553	14,0533333 \pm 0,388863	4,11
A5	87,48 \pm 2,9116051	45,655 \pm 2,6890451	11,4133333 \pm 0,6795867	3,08

Tableau 23(b)

Site B	Saison sèche			
	Sol Σ 16HAP			Eau HCT
	Profondeur			Profondeur
	1m	2m	3m	4 m
B1	353,586667 \pm 82,6328014	191,82 \pm 46,9091352	65,8566667 \pm 36,785671	895,62
B2	120,92 \pm 66,8708137	64,9666667 \pm 39,1460067	15,79 \pm 11,2878225	2,51
B3	79,3133333 \pm 3,8081607	43,7276667 \pm 1, 5226032	10,3266667 \pm 0,4351638	3,05
B4	65,54 \pm 3,3749492	34,41 \pm 1,915375	8,47666667 \pm 0,63558744	124,16

Tableau 23(c)

Site A	Saison humide			
	Sol (Σ 16HAP)			Eau HCT
	Profondeur			Profondeur
	1m	2m	3m	4 m
A1	-	-	-	6,5
A2	332,59 \pm 50,7490537	233,0155 \pm 29,916980	151,465 \pm 19,466649	3,77
A3	85,45 \pm 2,02	59,915 \pm 5,685	38,945 \pm 3,695	6,48
A4	103,055 \pm 4,995	72,3895 \pm 8,6505	47,05 \pm 5,62	3,69
A5	81,52 \pm 4,84	57,305 \pm 7,465	37,25 \pm 4,85	1,74

Tableau 23 (d)

Site B	Saison humide			
	Sol ($\Sigma 16\text{HAP}$)			Eau HCT
	Profondeur			Profondeur
	1m	2m	3m	4 m
B1	264,54 \pm 11,77	185,765 \pm 21,465	120,75 \pm 13,95	744,22
B2	69,475 \pm 1,185	48,575 \pm 2,645	29,275 \pm 4,015	1,09
B3	60,005 \pm 7,775	42,395 \pm 8,445	27,555 \pm 5,485	2,16
B4	82,495 \pm 8,765	58,185 \pm 10,265	37,82 \pm 6,67	118,53

Tableau 23 (a), (b), (c) et (d) : Concentrations des HAP dans les sols des sites A, et B pendant la saison sèche et pendant la saison humide

V.1.4.2.2. Observations

Les concentrations en HAP varient largement.

V.1.4.2.2.1. Tableaux

Les niveaux de concentrations des HAP sont très variables selon les sites ; ils varient de 8,47 à 425,26 μg de HAP / g de sédiment sec. Les plus fortes concentrations sont mesurées dans le site A2 et B1. On observe ainsi que les concentrations en HAP dans le sol du site A et du site B diminuent en fonction de l'humidité et de la profondeur. Par ailleurs, les concentrations en HCT pour les eaux piézométriques à 4m varient de 3,08 (pour le site A5) à 7,63 (pour le site A3) pendant la saison sèche et de 1,74 (pour le site A5) à 6,5 (pour le site A5) pendant la saison humide.

Les résultats obtenus dans ces tableaux confirment aussi que :

- à une profondeur de 1m la concentration en HAP varie de 60,04 (pour le site B3) à 425,26 (pour le site A2)
- à une profondeur de 2 m la concentration en HAP varie de 34,41 (pour le site AB4) à 191,82 (pour le site B1)
- à une profondeur de 3 m la concentration en HAP varie de 10,22 (pour le site B3) à 120,75 (pour le site B1)

Cela nous montre la variation de la pollution dans les sols selon les sites.

V.1.4.2.2.2. Diagrammes

Les diagrammes présentant les variations des teneurs en HAP sont différents selon la saison considérée.

V.1.4.2.2.1. Variations de concentration des HAP et HCT dans le site A en fonction des profondeurs pendant la saison sèche

Le diagramme (a) suivant montre les variations de concentration des HAP/HCT dans le site A en fonction de profondeur pendant la saison sèche.

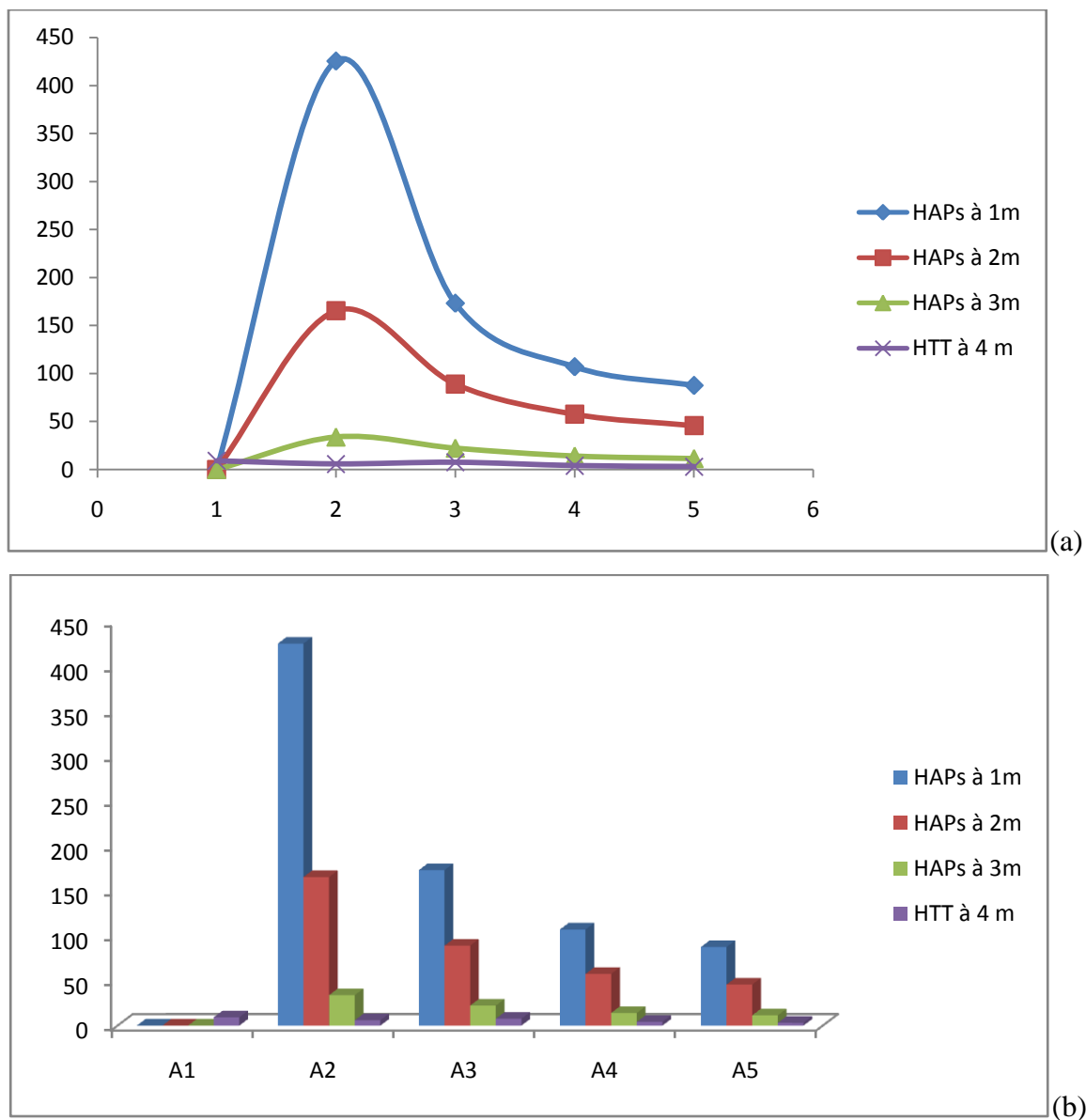


Figure 21 (a) Courbe et (b) diagramme : Variation de concentration des HAP/HCT dans le site A en fonction des profondeurs pendant la saison sèche

Ce diagramme (b) montre que dans le site A, le site A2 est très pollué en HAP quelles que soient les profondeurs, ensuite le site A3, A4 et enfin le site A5. Pour le site A2, A3, A4 et A, à une profondeur de 4m, concernant les eaux piézométriques, on constate que la pollution en HCT pour le site A3 semble être élevée par rapport à A2, A4 et A5. A cet effet, nous pouvons prédire que, les concentrations en hydrocarbures dans les sites dépendent de l'activité existante dans chaque site.

V.1.4.2.2.2. Variations de concentration des HAP et HCT dans le site B en fonction de profondeur pendant la saison sèche.

Le diagramme (c) suivant montre les variations de concentration des HAP dans le site B en fonction des profondeurs pendant la saison sèche

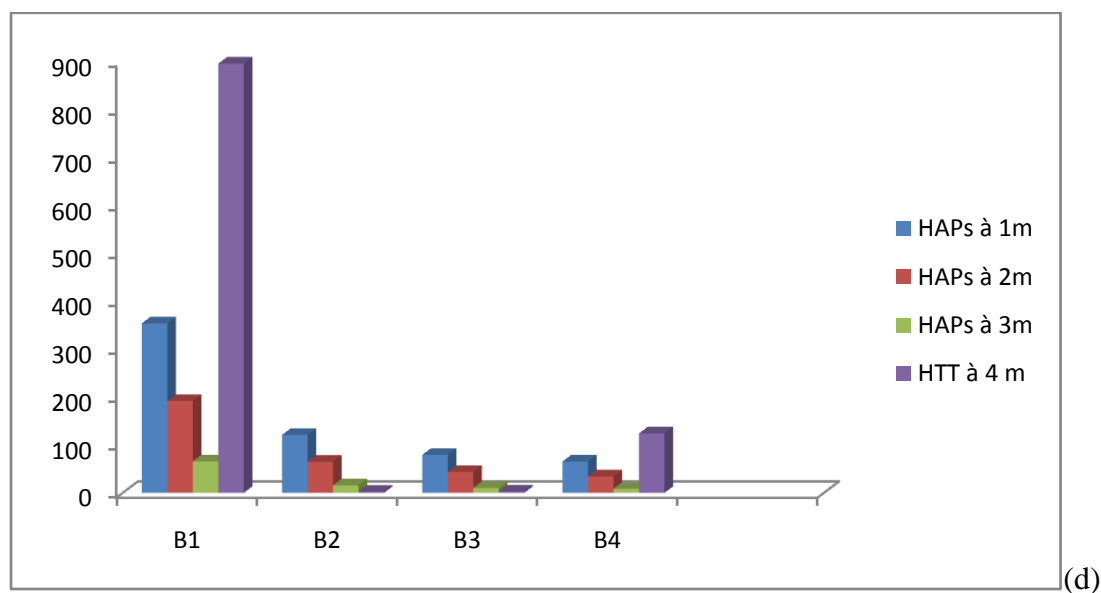
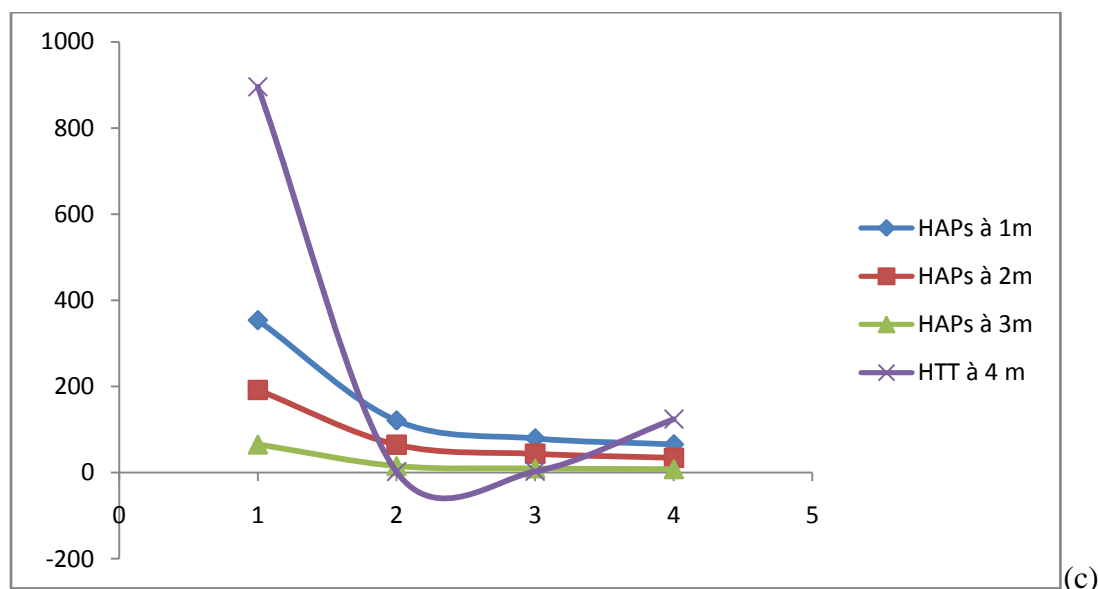


Figure 22 (c) Courbe et (d) diagramme : Variation de concentration des HAP/HCT dans le site B en fonction des profondeurs pendant la saison sèche

Ce diagramme (d) montre que dans le site B, le site B1 est très pollué en HAP quelles que soient les profondeurs, ensuite le site B2, B3 et enfin le site B4. Pour le site B1, B2, B3 et B4, à une profondeur de 4m, concernant les eaux piézométriques, la pollution en HCT pour le site B1 est élevée par rapport à B2, B3 et B4. A cet effet, il semble bien que les concentrations en hydrocarbures dans les sites dépendent de l'activité faite dans chaque site.

V.1.4.2.3. Conclusion

Selon la réglementation de l'Office National pour l'Environnement, d'après le décret n°2001-1220 du 20 décembre 2001, une teneur limite de 0,2 µg pour l'eau et une teneur limite de 10 µg pour le sol doivent être satisfaites pour les six composés suivants :

fluoranthène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, benzo(ghi)pérylène, indéno(1,2,3, cd)pyrène. Nous pouvons dire qu'il y a donc pollution des sols par les HAP dans les sites.

V.1.4.3. Résultat par famille des HAP

Les concentrations individuelles en HAP, permettent de déterminer les profils de Distribution des HAP par familles c'est à dire par nombre de cycles.

Les tableaux 24 (a) et 24 (b) suivants présentent les concentrations en HAP dans le site A et dans le site B en fonction de la profondeur.

Tableau 24 (a)

Site A	Famille de HAP	Saison sèche				Saison humide			
		Sol ($\Sigma 16\text{HAP}$)			Eau HCT	Sol ($\Sigma 16\text{HAP}$)			Eau HCT
		Profondeur			Profondeur	Profondeur			Profondeur
		1m	2m	3m	4 m	1m	2m	3m	4 m
A1	-	-	-	-	9,2	-	-	-	6,5
A2	3 Cycles	62,91	25,51	5,63	5,89	50,36	35,35	23,0	3,77
	4 Cycles	177,57	69,03	13,58		128,16	89,78	58,36	
	5 Cycles	146,0	56,65	11,87		128,43	89,9	58,48	
	6 Cycles	31,52	10,3	1,85		14,56	10,09	6,56	
A3	3 Cycles	39,74	20,78	5,16	7,63	32,19	22,57	14,67	6,48
	4 Cycles	66,97	34,46	8,61		35,01	24,54	15,94	
	5 Cycles	53,3	27,07	6,77		13,65	9,58	6,23	
	6 Cycles	7,66	3,9	0,93		2,26	1,59	1,03	
A4	3 Cycles	34,14	17,94	4,49	4,11	32,33	22,70	14,70	3,69
	4 Cycles	47,70	25,07	6,27		47,21	33,14	21,53	
	5 Cycles	16,71	8,78	2,19		15,84	11,13	7,24	
	6 Cycles	2,30	1,21	0,3		2,02	1,43	0,93	
A5	3 Cycles	32,13	16,77	4,19	3,08	30,57	21,44	13,89	1,74
	4 Cycles	34,30	17,89	4,47		31,7	22,3	14,5	
	5 Cycles	12,91	6,75	1,69		12,42	8,78	5,71	
	6 Cycles	2,37	1,23	0,31		1,95	1,38	0,9	

Tableau 24 (b)

Site B	Famille de HAP	Saison sèche				Saison humide			
		Sol ($\sum 16\text{HAP}$)			Eau HCT	Sol ($\sum 16\text{HAP}$)			Eau HCT
		Profondeur			Profondeur	Profondeur			Profondeur
		1m	2m	3m	4 m	1m	2m	3m	4 m
B1	3 Cycles	56,46	30,62	10,47	895,62	41,42	29,07	18,89	744,22
	4 Cycles	152,61	82,85	28,64		107,89	75,63	49,55	
	5 Cycles	119,30	64,63	21,01		95,05	66,95	43,51	
	6 Cycles	19,78	10,79	4,13		10,66	7,46	4,83	
B2	3 Cycles	29,35	15,28	3,77	2,51	27,07	18,98	11,47	1,09
	4 Cycles	50,10	26,9	6,96		28,81	20,16	12,15	
	5 Cycles	34,65	19,07	5,10		10,66	7,41	4,43	
	6 Cycles	4,91	2,71	0,73		1,53	1,06	0,62	
B3	3 Cycles	25,09	13,87	3,20	3,05	23,19	16,33	10,59	2,16
	4 Cycles	37,97	20,89	4,87		25,15	17,76	11,54	
	5 Cycles	11,44	6,30	1,48		7,43	5,27	3,43	
	6 Cycles	1,23	0,68	0,16		1,18	0,88	0,57	
B4	3 Cycles	26,31	13,75	3,27	124,16	27,95	19,78	12,61	118,53
	4 Cycles	26,64	13,92	3,30		39,88	28,0	18,25	
	5 Cycles	7,44	3,97	0,92		9,22	6,49	4,22	
	6 Cycles	0,97	0,52	0,11		1,18	0,84	0,54	

Tableau 24 (a) et 24 (b) : Distribution des HAP par familles (nombre de cycles) dans les sols des sites A, et B pendant la saison sèche et pendant la saison humide

Nous allons étudier la distribution des HAP par famille en fonction des profondeurs dans les sites A et B à partir de ces tableaux 24 (a) et 24 (b).

V.1.4.3.1. Analyses des HAP pendant la saison sèche

Le mode de distribution des HAP s'effectue en fonction de la profondeur.

V.1.4.3.1.1. Distribution des HAP par familles (nombre de cycles) dans la zone A et B à 1m de profondeur pendant la saison sèche

Les familles des HAP à étudier sont les HAP à 2, 3, 4, 5 et à 6 cycles

V.1.4.3.1.1.1. Résultat

Les résultats sont présentés dans le tableau 25 suivant.

HAP Sites	HAP à 2 Cycles	HAP à 3 Cycles	HAP à 4 Cycles	HAP à 5 Cycles	HAP à 6 Cycles
A 2	7,20	62,91	177,57	146,0	31,52
A 3	5,38	39,74	66,97	53,3	7,66
A 4	6,09	34,14	47,70	16,71	2,3
A 5	5,75	32,13	34,3	12,91	2,37
B 1	5,45	56,46	152,61	119,30	19,78
B 2	1,89	29,35	50,10	34,65	4,91
B 3	3,57	25,09	37,97	11,44	1,23
B 4	4,16	26,31	26,64	7,4	0,97

Tableau 25 : Concentrations des HAP par famille (nombre de cycles) dans la zone A et B à 1m de profondeur pendant la saison sèche

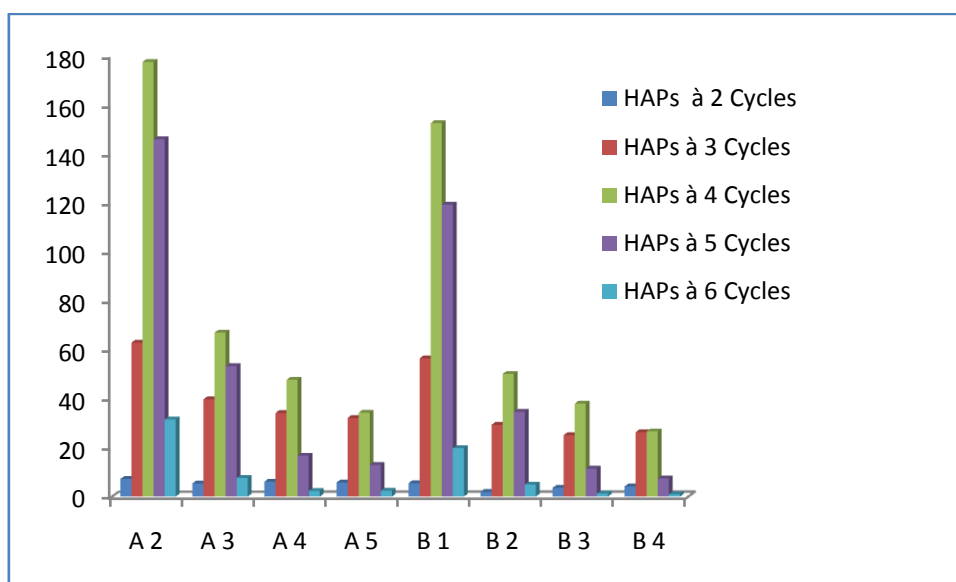


Figure 23 : Profil de concentration par famille de HAP pour les sols pollués des sites A et B à 1m de profondeur pendant la saison sèche

V.1.4.3.1.1.2. Observations

Ce diagramme dans la figure 23 montre la même distribution des HAP par familles dans les sites A2, A3, A4 et A5 à une profondeur de 1m, avec une prédominance de concentration des HAP à 4 cycles et 5 cycles. A cette même profondeur, on observe aussi que le site A2 est très pollué par rapport aux sites A3, A4 et A5 de même B1 est très pollué par rapport aux sites B2, B3 et B4. A cet effet, les sols du site A et B présentent une grande variation dans les concentrations globales en HAP allant de 0,97 à 177,75. Deux zones particulières (sites A2 et B1) possèdent des teneurs particulièrement élevées (environ 100,24). Cette élévation peut être expliquée par la présence des produits bruts existant dans cette zone.

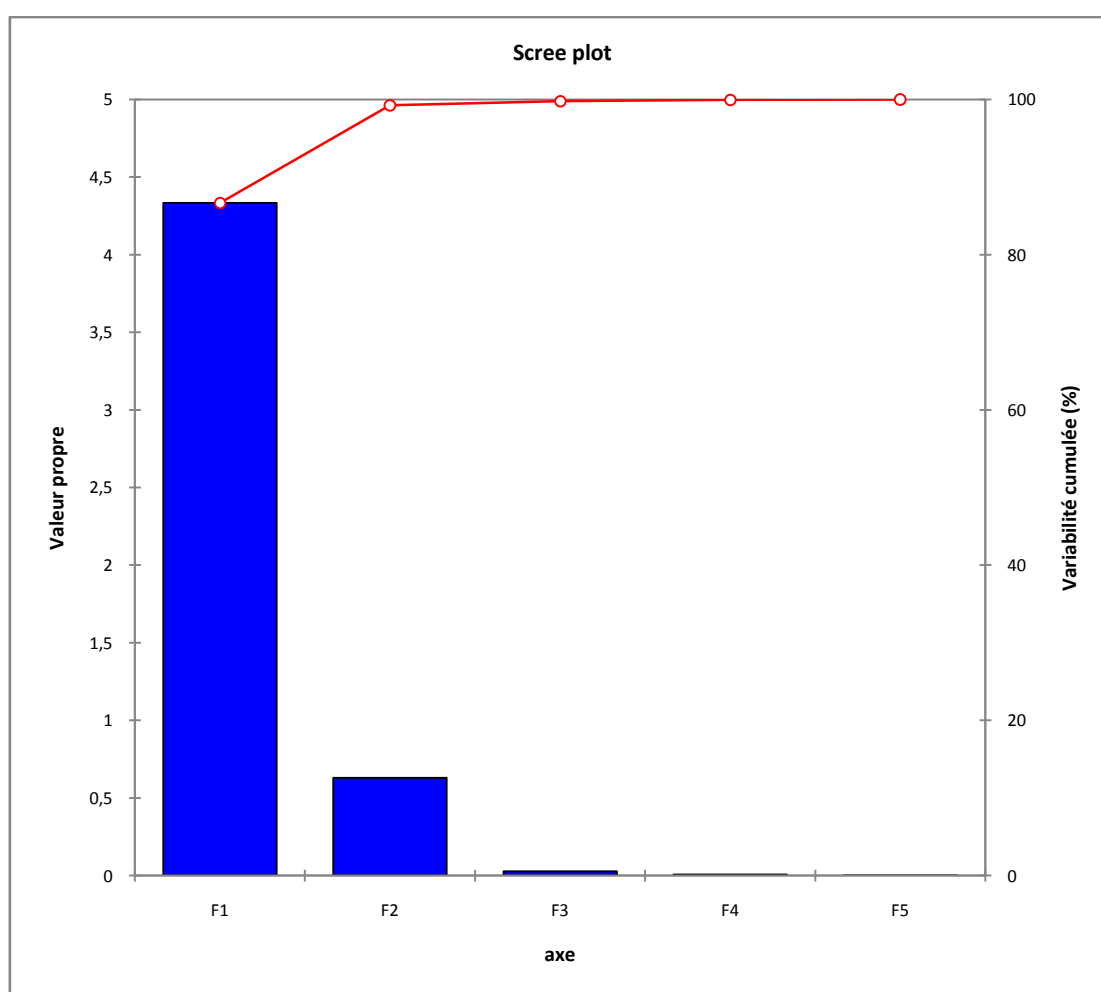
V.1.4.3.1.1.3. Interprétations

Le programme XLSTAT nous permet d'obtenir le mode de distribution des HAP par familles et donne le résultat suivant grâce à l'ACP. Nous allons faire maintenant l'étude de ce mode de distribution des HAP.

V.1.4.3.1.1.3.1. Diagramme d'inertie totale

D'après le diagramme en bâton représentant l'inertie totale, nous choisissons d'étudier les axes F1, F2 et F3, cependant on remarque que les plans formés par les axes F1 et F2 et formés par les axes F1 et F3 ont une inertie équivalente de 47% environ.

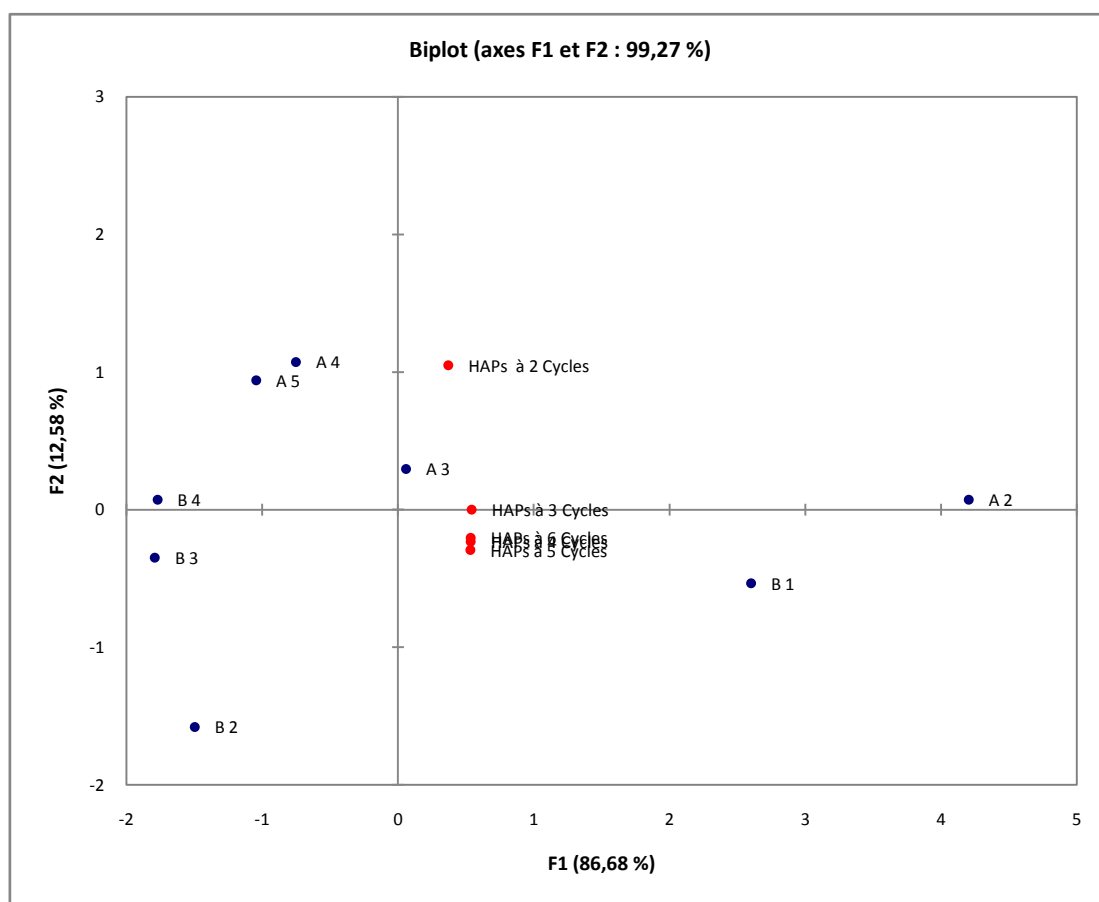
Graphe 1: Diagramme d'inertie totale



V.1.4.3.1.1.3.2. Nuage des points et répartition des individus sur le plan principal 1&2

Les individus se répartissent de manière plus ou moins hétérogène selon le graphe 2

Graphe 2: Nuage des points et répartition des individus sur le plan principal 1&2



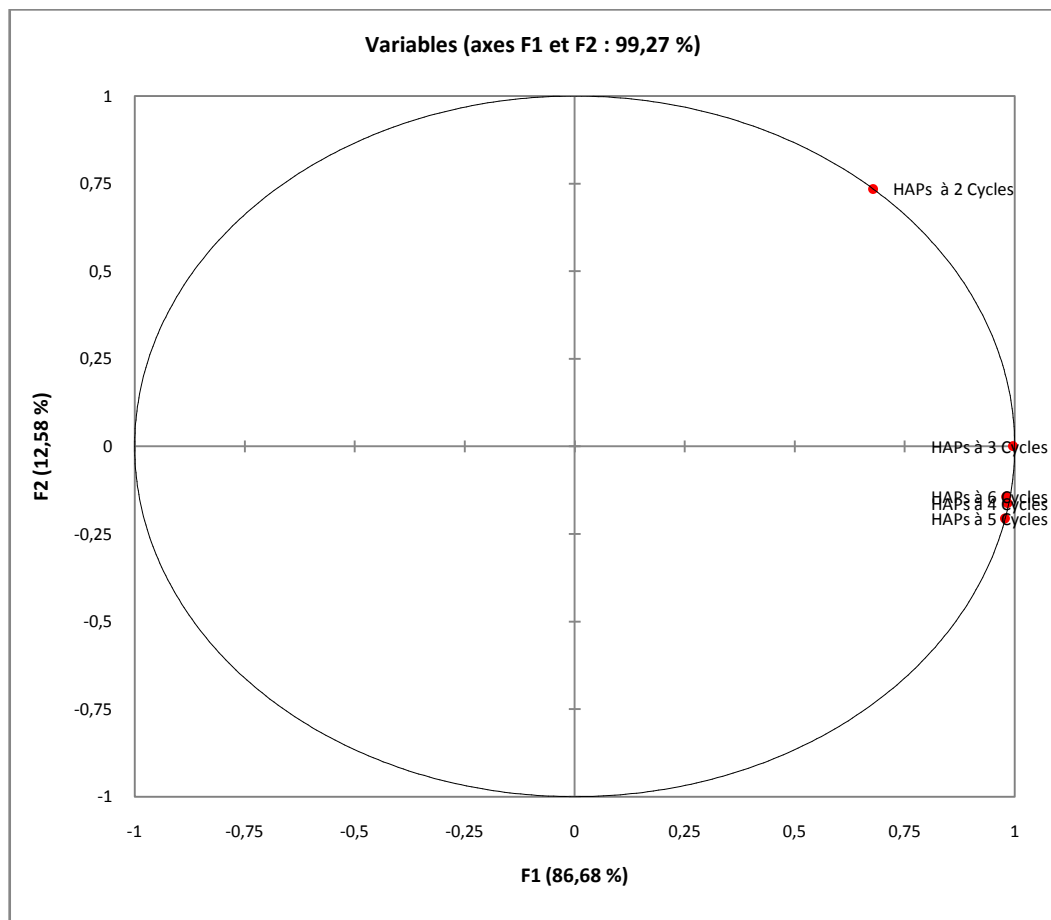
V.1.4.3.1.1.3.3. Études des variables

Nous allons interpréter la synthèse numérique des variables à l'aide de leurs représentations graphiques sur les axes principaux. Pour cela nous allons étudier tout particulièrement les qlt cosinus carré (Annexe) lesquels nous informent sur la qualité qlt de représentation d'une variable sur un axe.

V.1.4.3.1.1.3.3.1. Étude des axes F1 et F2

L'axe F1 semble représenter les variables HAP à 3, 4, 5 et 6 cycles avec des qlt voisines de 96% et l'axe F2 semble représenter la variable HAP à 2 cycles avec une qlt supérieur à 54%. Le graphe 3 présente les variables portées par le plan 1 : 2 sur un cercle de corrélations.

Graphe 3: variables sur le cercle des corrélations du plan 1 et 2

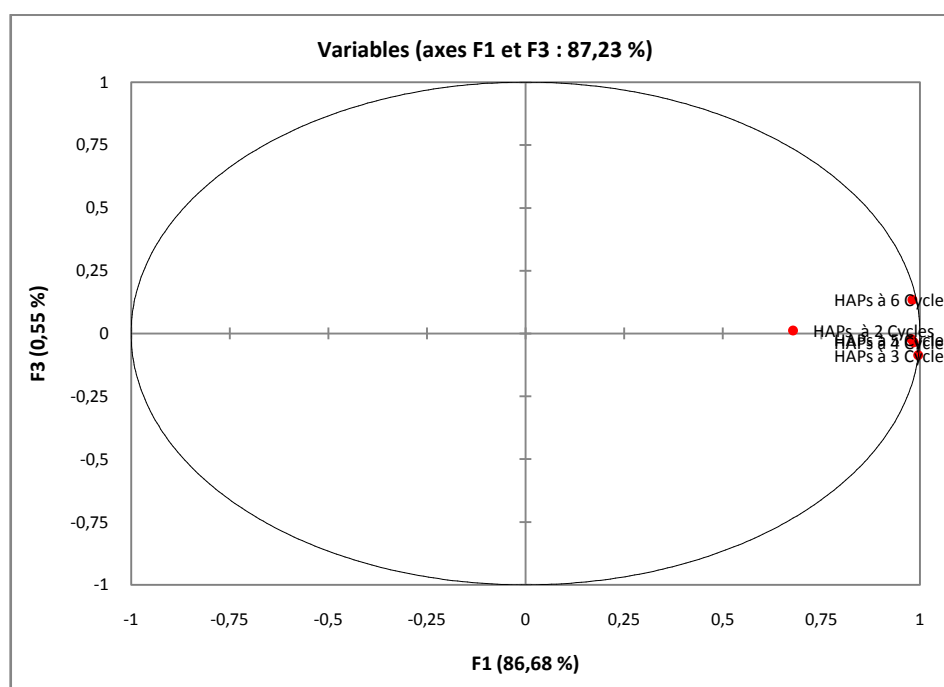


Les variables portées par l'axe F1 et les variables portées par l'axe F2 forment un angle droit signifiant l'absence de corrélation linéaire. Les variables étudiées sont proches du cercle de corrélation ainsi par l'intermédiaire de ce plan nous pouvons avancer que les variables « HAP à 3 cycles », HAP à 4 cycles, «HAP à 5 cycles» et «HAP à 6 cycles» sont fortement liées entre elles.

V.1.4.3.1.1.3.3.2. Étude des axes F1 et F3

Sur le plan 1 et 3 une qlt supérieur à 96% permet de représenter les variables «HAP à 3, 4 et 5 cycles» et «HAP à 6 cycles». La variable « HAP à 2 cycles» semble éloignée sur ce plan. L'axe 1 est faiblement induit par «HAP à 6 cycles» tandis que l'axe 3 est fortement induit par les variables «HAP à 3, 4 et 5 cycles ».

Graphe 4 : variables sur le cercle des corrélations du plan 1et 3



IV.1.4.3.1.1.3.4. Études des individus

Maintenant que nous avons défini nos plans d'étude, nous allons procéder à l'étude des individus autrement dit des sites en fonction de leur contribution relative « cr » sur les différents axes. A l'aide du tableau de sélection d'individus en fonction de leur contribution relative, nous allons pouvoir mettre en valeur certains sites et former des groupements caractéristiques sur les plans étudiés.

V.1.4.3.1.1.3.4.1. Plan 1 : 2

Ce plan va nous permettre de mesurer la liaison entre les HAP à 3, 4,5 et à 6 cycles sur les HAP à 2 cycles. Avec une cr de 0,88 nous avons pu sélectionner les sites contribuant le plus à la formation de l'axe 1 induite par les variables «HAP à 3, 4,5 et à 6 cycles ». A2, A5, et B1, B3 et B4 sont les sites qui influencent l'axe 1. Avec une cr de 0,66 les sites contribuant à la formation de l'axe 2 induit par la variable HAP à 2 cycles sont les sites A3, A4, et B2.

V.1.4.3.1.1.3.4.2. Plan 1 : 3

Ce plan va nous permettre de mesurer l'influence de HAP à 3, 4,5 cycles» sur «HAP à 6 cycles». Avec une cr de 0,66 l'axe est toujours représenté par les sites cités précédemment Avec une cr de 0,88 l'axe 1 induit par la variable « HAP 3, 4, 5 » est fortement contribué par les sites suivants A2, A3, A5 et B1.

V.1.4.3.1.1.4. Conclusion

Il y a des sites où les HAP à 3, 4, 5 et 6 cycles sont importants avec une faible quantité d'HAP à 2 cycles.

V.1.4.3.1.2. Distribution des HAP par familles dans la zone A et B à 2m de profondeur pendant la saison sèche

Nous allons maintenant poursuivre notre étude sur la famille des HAP à 2, 3, 4, 5 et à 6 cycles

V.1.4.3.1.2.1. Résultat

Les résultats sont présentés dans le tableau 26 suivant :

Sites	HAP à 2 Cycles	HAP à 3 Cycles	HAP à 4 Cycles	HAP à 5 Cycles	HAP à 6 Cycles
A 2	3,86	25,51	69,03	56,65	10,3
A 3	2,76	20,78	34,46	27,07	3,9
A 4	3,2	17,94	25,07	8,78	1,21
A 5	3	32,13	34,30	12,91	2,37
B 1	2,92	30,62	82,75	64,63	10,79
B 2	0,85	15,28	26,9	19,07	2,71
B 3	1,98	13,87	20,89	6,30	0,68
B 4	2,24	13,75	13,92	3,97	0,52

Tableau 26 : Concentrations des HAP par famille (nombre de cycles) dans la zone A et B à 2m de profondeur pendant la saison sèche

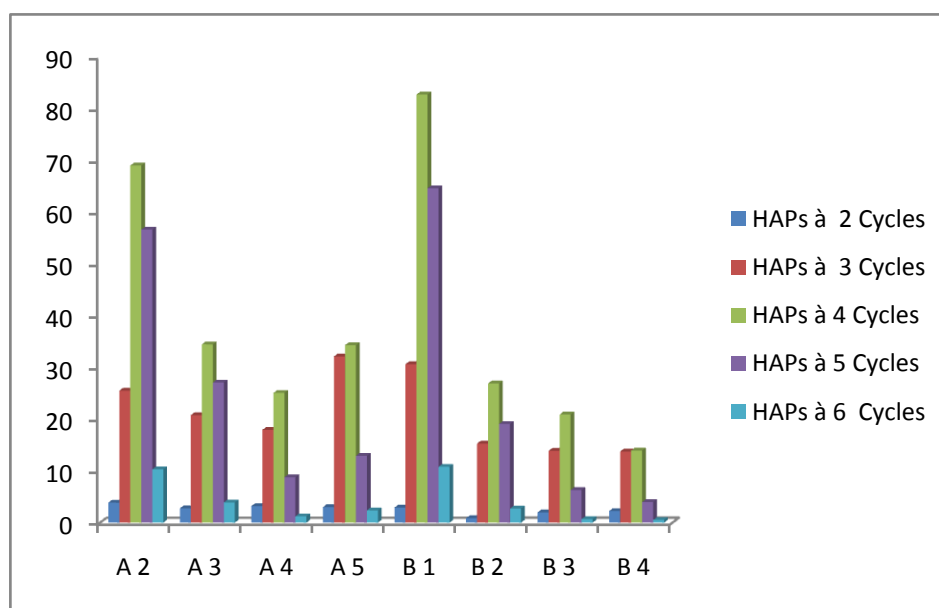


Figure 24 : Profil de concentration par famille de HAP pour les sols pollués des sites A et B à 2m de profondeur pendant la saison sèche

V.1.4.3.1.2.2. Observations

Le diagramme dans la figure 24 montre la même distribution des HAP par familles dans les sites A2, A3, A4 et A5 à une profondeur de 2m, avec une prédominance de concentration des

HAP à 4 cycles et 5 cycles. Le site A2 est très pollué, les sites A3 et A5 ont les mêmes caractéristiques. B1 est très pollué par rapport aux sites B2, B3 et B4. A cet effet, les sols du site A et du site B présentent une grande variation dans les concentrations globales en HAP allant de 1,21 à 82,75

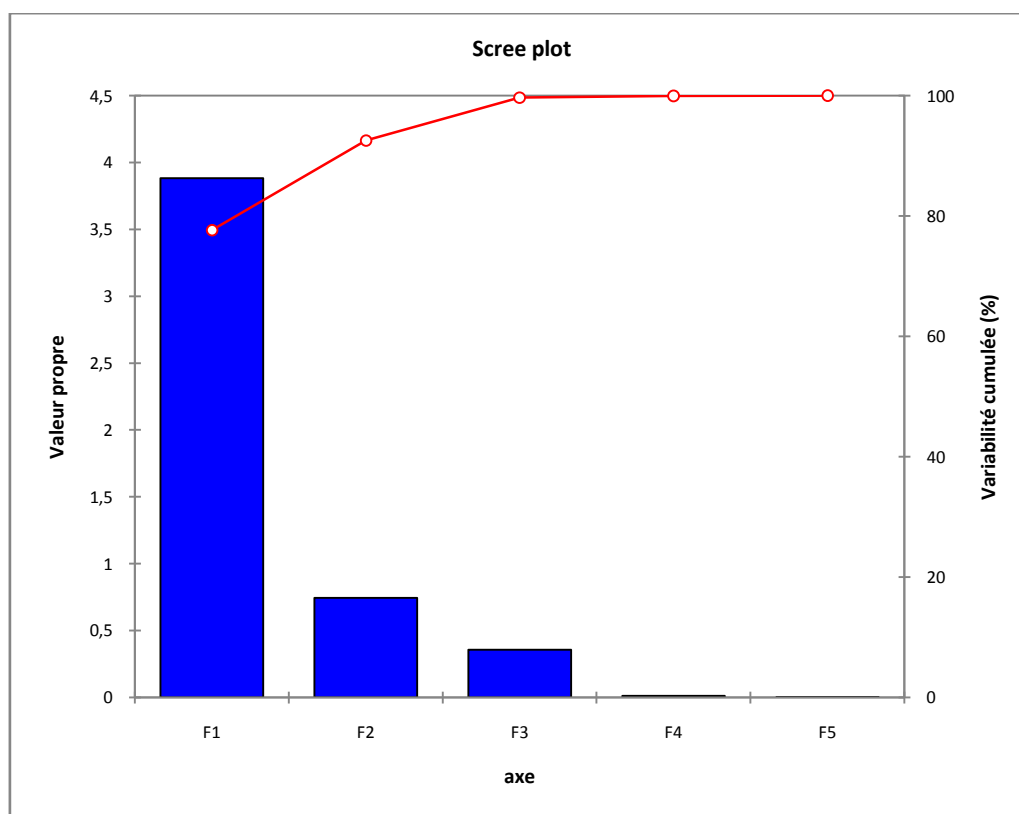
V.1.4.3.1.2.3. Interprétations

Le programme XLSTAT nous permet d'obtenir le mode de distribution des HAP par familles et donne le résultat suivant grâce à l'ACP. Nous allons faire maintenant l'étude de ce mode de distribution des HAP.

V.1.4.3.1.2.3. 1. Diagramme d'inertie totale

D'après le diagramme en bâton représentant l'inertie totale, nous choisissons d'étudier les axes F1, F2 et F3, cependant on remarque que les plans formés par les axes F1 et F2 et formés par les axes F1 et F3 ont une inertie équivalente de 45% environ.

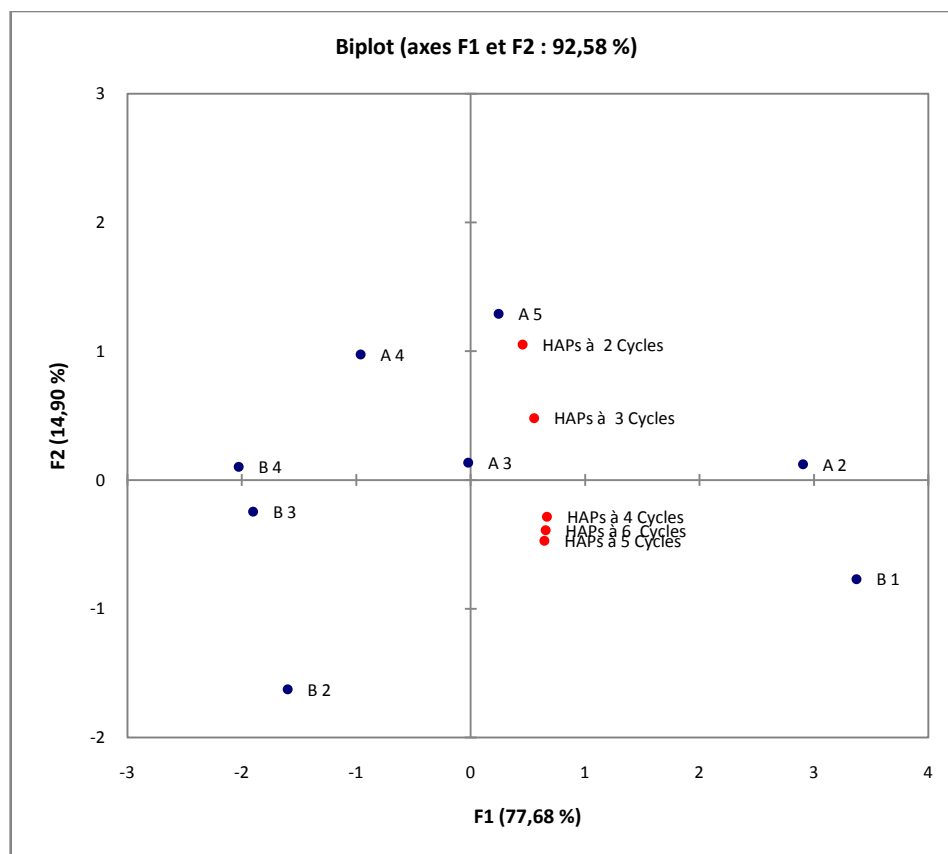
Graph 5: diagramme d'inertie totale



V.1.4.3.1.2.3. 2. Nuage des points et répartition des individus sur le plan principal 1&2

Nous avons observé que les individus se répartissent de manière hétérogène selon le graphe 6

Graphe 6 : nuage des points et répartition des individus sur le plan principal 1&2



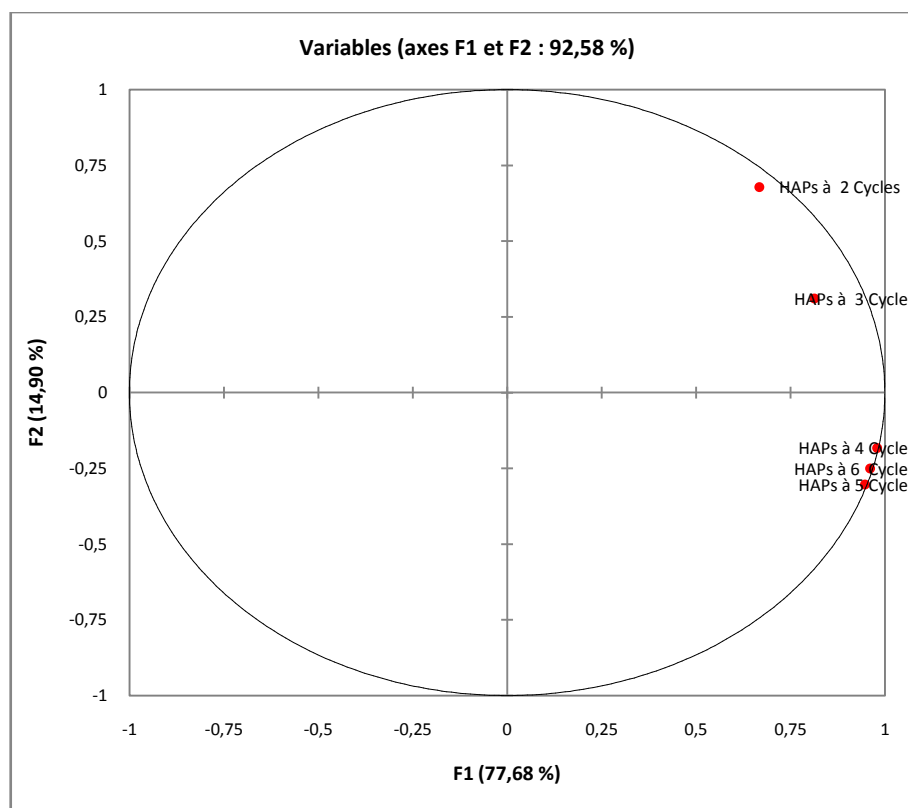
V.1.4.3.1.2.3. 3. Études des variables

Nous allons interpréter la synthèse numérique des variables à l'aide de représentation graphique des variables sur les axes principaux. Pour cela nous allons étudier tout particulièrement les qlt cosinus carré (Annexe) pour nous informer la qualité de représentation d'une variable sur un axe.

V.1.4.3.1.2.3. 3.1. Étude des axes F1 et F2

L'axe F1 montre les variables HAP à 4, 5, 6 cycles la variable HAP à 3 cycles est un peu éloignée de cet axe avec des qlt voisins de 92% et l'axe F2 semble représenter la variable HAP à 2 cycles avec une qlt supérieur à 46%. Par ailleurs, nous présentons dans le graphe 7 les variables portées par le plan 1 : 2 sur un cercle de corrélations.

Graphe 7: variables sur le cercle des corrélations du plan 1et 2

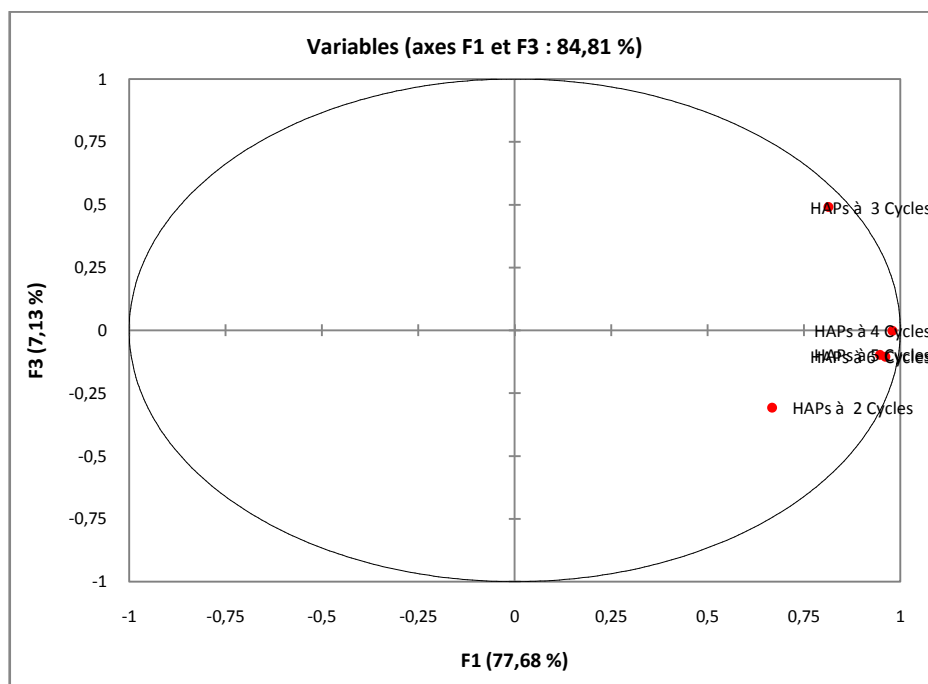


L'analyse du graphe 7 nous permet de dire que les variables portées par l'axe F1 et les variables portées par l'axe F2 forment un angle droit signifiant l'absence de corrélation linéaire. Les variables étudiées sont proches du cercle de corrélation sauf que les variables HAP à 2 et à 3 cycles ainsi par l'intermédiaire de ce plan nous pouvons constater que les variables « HAP à 4 cycles », «HAP à 5 cycles» et «HAP à 6 cycles» sont fortement liées entre elles.

V.1.4.3.1.2.3. 3.2. Étude des axes F1et F3

Sur le plan 1 et 3, une qlt supérieur à 44% permet de présenter les variables «HAP à 3, 4, 5 cycles» et «HAP à 6 cycles». La variable « HAP à 2 cycles» semble éloignée de ce plan. L'axe 1 est assez induit par les «HAP à 3 cycles» tandis que l'axe 3 est fortement induit par la variable «HAP à, 4, 5 et à 6 cycles ».

Graphe 8 : variables sur le cercle des corrélations du plan 1 et 3



V.1.4.3.1.2.3. 4. Études des individus

Dans la suite de notre étude nous allons étudier les individus c'est-à-dire les sites en fonction de leur contribution relative cr sur les différents axes. A l'aide du tableau de sélection des individus en fonction de leur contribution relative nous allons pouvoir mettre en valeur certains sites et former des groupements caractéristiques sur les plans étudiés.

V.1.4.3.1.2.3. 4.1. Plan 1 : 2

Ce plan va nous permettre de mesurer la liaison entre les sites et les HAP 4, 5 à 6 cycles. Avec une cr de 0,95 nous avons pu sélectionner les sites contribuant le plus à la formation de l'axe 1 induite par les variables « HAP à 4, 5 et à 6 cycles ». A2, B1, B3 et B4 sont les sites qui influencent l'axe 1. Avec une cr de 0,46 les sites contribuant à la formation de l'axe 2 assez induit par la variable HAP à 2 cycles sont les sites A4, A5 et B2.

V.1.4.3.1.2.3. 4.2. Plan 1 : 3

Ce plan va nous permettre de mesurer l'influence de HAP à 3, 4 et à 5 cycles» sur «HAP à 6 cycles». Avec une cr de 0,045 l'axe est toujours représenté par les sites cités précédemment Avec une cr de 0,04 l'axe 3 induit par la variable « HAP 3, 4 et à 5 cycles» est fortement contribué par les sites suivants A2, A3, A5 et B1

V.1.4.3.1.2.4. Conclusion

Toutes nos discussions nous permettent de prédire qu'il y a des sites où les HAP à 3, 4,5 cycles sont importants avec beaucoup d'HAP à 6 cycles.

V.1.4.3.1.3. Distribution des HAP par familles (nombre de cycles) dans la zone A et B à 3m de profondeur pendant la saison sèche

Dans ce paragraphe, nous allons étudier la distribution des HAP à 2, 3, 4, 5 et à 6 cycles

V.1.4.3.1.3.1. Résultat

Les résultats sont présentés dans le tableau 27 suivant et montre les concentrations des HAP par famille dans les zones A et B.

Sites	HAP à 2 Cycles	HAP à 3 Cycles	HAP à 4 Cycles	HAP à 5 Cycles	HAP à 6 Cycles
A 2	0,97	5,63	13,58	11,87	1,85
A 3	0,69	5,16	8,61	6,77	0,94
A 4	0,8	4,49	6,27	2,19	0,3
A 5	0,75	4,2	4,47	1,69	0,31
B 1	0,66	10,47	28,64	21,01	4,16
B 2	0,26	3,78	6,98	5,3	0,73
B 3	0,47	3,20	4,87	1,48	0,15
B 4	0,51	3,27	3,30	0,92	0,11

Tableau 27 : Concentrations des HAP par famille (nombre de cycles) dans la zone A et B à 3m de profondeur pendant la saison sèche

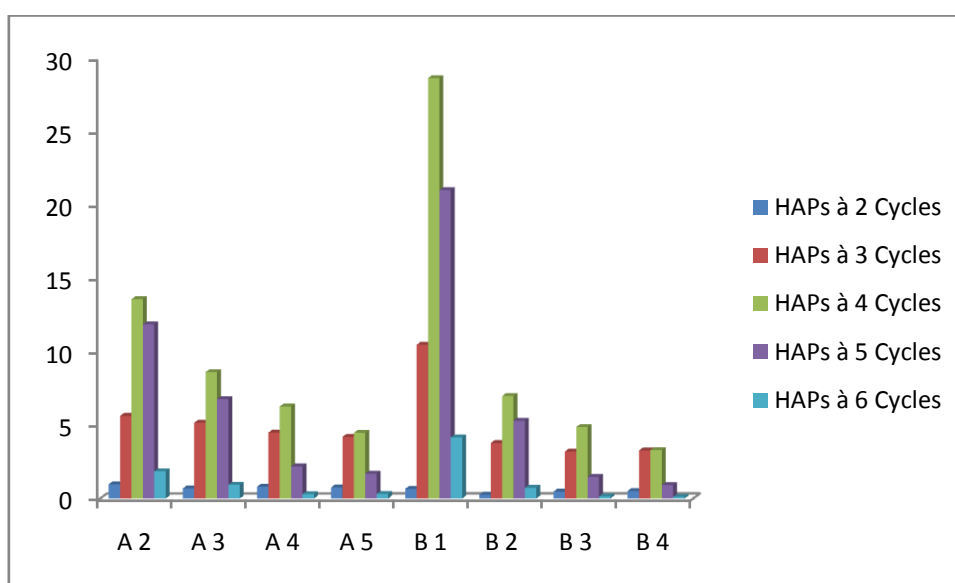


Figure 25 : Profil de concentration par famille de HAP pour les sols pollués des sites A et B à 3m de profondeur pendant la saison sèche

V.1.4.3.1.3.2. Observations

Le diagramme de la figure 25 montre la même distribution des HAP par familles dans les sites A2, A3, A4 et A5 à une profondeur de 3m, avec une prédominance de concentration des HAP à 4 cycles et 5 cycles. A cette même profondeur, on observe ainsi que le site A2 est très pollué par rapport aux sites A3, A4 et A5 de même B1 est très pollué par rapport aux sites B2, B3 et B4. A cet effet, les sols du site A et du site B présentent une grande variation dans les concentrations globales en HAP allant de 0,11 à 28,64.

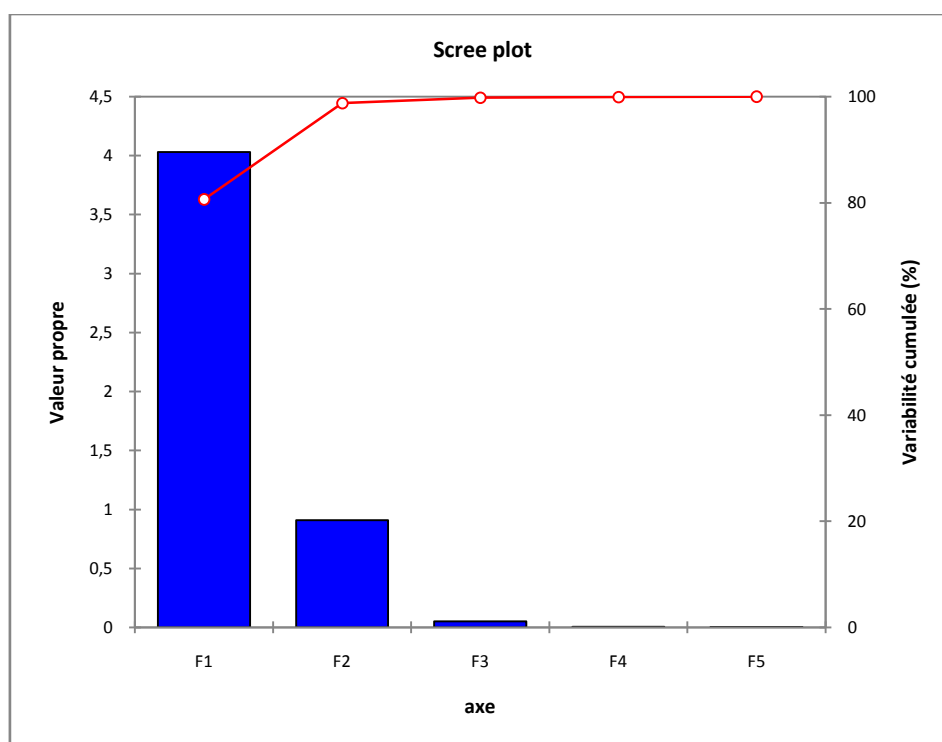
V.1.4.3.1.3.3. Interprétations

Le programme XLSTAT nous permet d'obtenir le mode de distribution des HAP par familles et donne le résultat suivant grâce à l'ACP. Nous allons faire maintenant l'étude de ce mode de distribution des HAP.

V.1.4.3.1.3.3.1. Diagramme d'inertie totale

D'après le diagramme en bâton représentant l'inertie totale, nous choisissons d'étudier les axes F1, F2 et F3, toutefois, on remarque que les plans formés par les axes F1 et F2 et les plans formés par les axes F1 et F3 montrent une inertie équivalente de 45% environ.

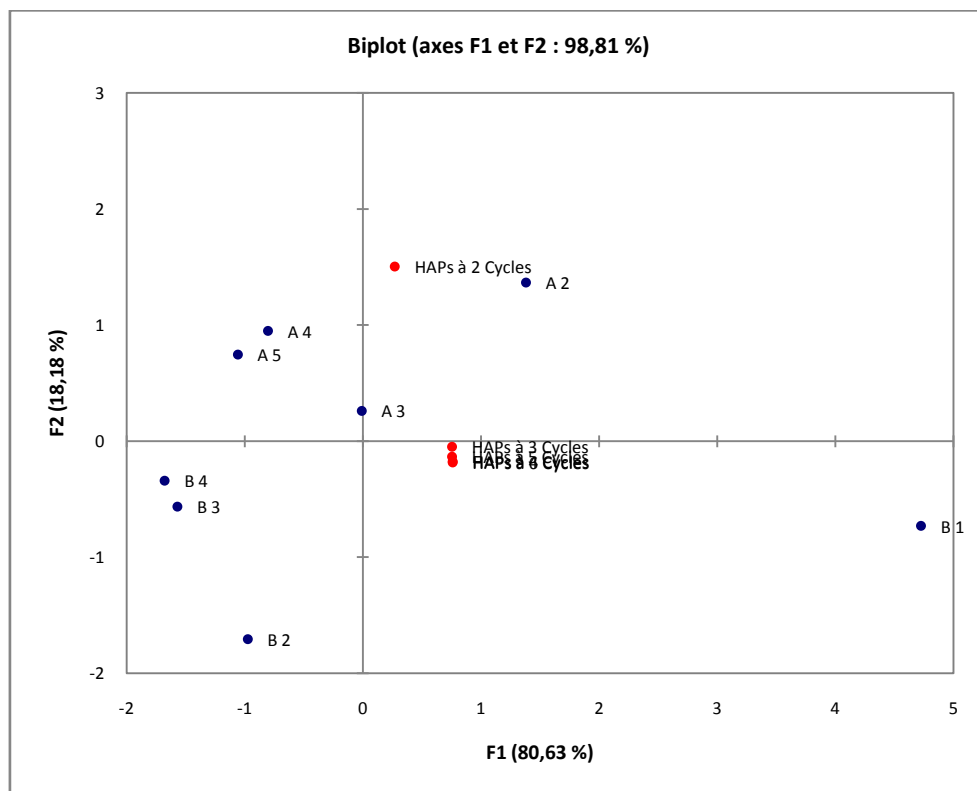
Graphe 9 : diagramme d'inertie totale



V.1.4.3.1.3.3.2. Nuage des points et répartition des individus sur le plan principal 1&2

On observe à partir du graphe que les individus se répartissent de manière plus ou moins hétérogène.

Graphe 10 : nuage des points et répartition des individus sur le plan principal 1&2



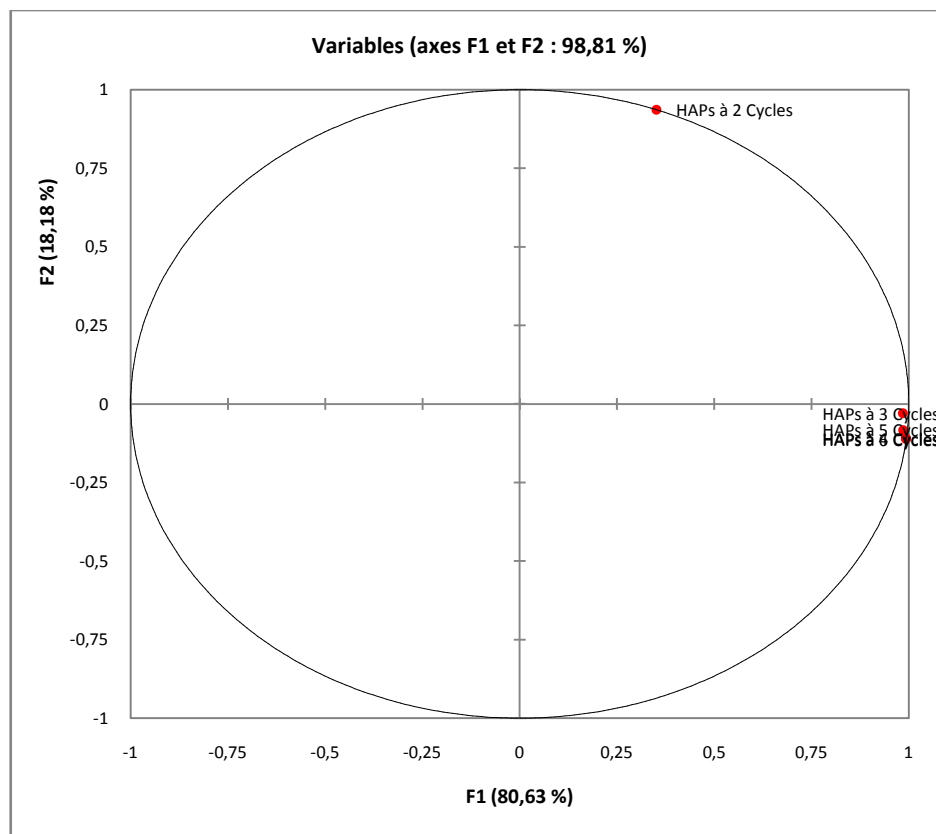
V.1.4.3.1.3.3.3. Études des variables

Maintenant dans ce qui suit, nous allons interpréter la synthèse numérique des variables à l'aide de leurs représentations graphiques sur les axes principaux. Pour cela nous allons étudier tout particulièrement les qlt cosinus carré (Annexe) qui nous informent sur la qualité de représentation d'une variable sur un axe.

V.1.4.3.1.3.3.3. 1. Étude des axes F1 et F2

L'axe F1 semble représenter les variables HAP à 3, 4, 5 et à 6 cycles avec des qlt voisines de 97% et l'axe F2 semble représenter la variable HAP à 2 cycles avec une qlt de 87%.

Grphe 11: variables sur le cercle des corrélations du plan 1et 2

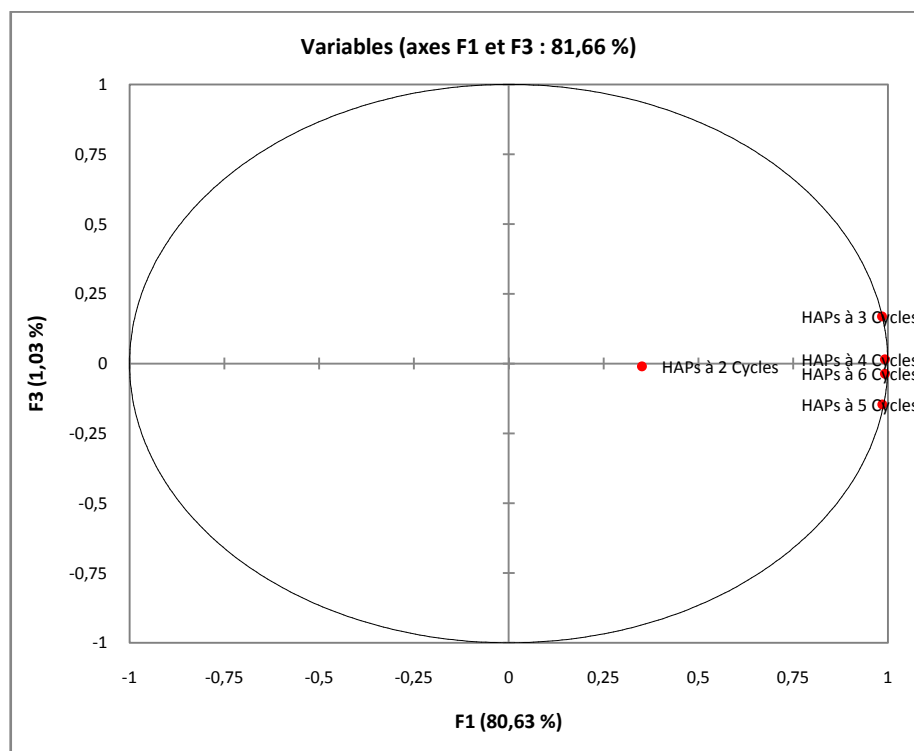


A partir de ce cercle de corrélation, on remarque que les variables portées par l'axe F1 et les variables portées par l'axe F2 forment un angle droit signifiant l'absence de corrélation linéaire. Les quatre variables étudiées sont proches du cercle de corrélation ainsi par l'intermédiaire de ce plan nous pouvons constater que les variables « HAP à 3 cycles », « HAP à 4 cycles » «HAP à 5 cycles» et «HAP à 6 cycles» sont fortement liées entre elles.

V.1.4.3.1.3.3.3. 2. Étude des axes F1et F3

Sur le plan 1 et 3, une qlt supérieur à 81% permet de représenter les variables «HAP à 3, 4,5 cycles» et «HAP à 6 cycles». La variable « HAP à 2 cycles» disparaît sur ce plan. L'axe 1 est fortement induit par «HAP à 4 cycles» et «HAP à 6 cycles»

Graphe 12 : variables sur le cercle des corrélations du plan 1 et 3



V.1.4.3.1.3.3.4. Études des individus

Nous allons poursuivre maintenant à l'étude des individus autrement dits des sites en fonction de leur contribution relative « cr » sur les différents axes. A l'aide du tableau de sélection d'individus en fonction de leur contribution relative, nous allons pouvoir mettre en valeur certains sites et former des groupements caractéristiques sur les plans étudiés.

V.1.4.3.1.3.3.4.1. Plan 1 : 2

Ce plan va nous permettre de mesurer la liaison entre les HAP 3, 4, 5 et 6 cycles sur les HAP 2 cycles. Avec une cr de 0,8, nous avons pu sélectionner les sites contribuant le plus à la formation de l'axe 1 induite par les variable « HAP à 3, 4,5 et 6 cycles ». B1, B3 et B4 sont les sites qui influencent l'axe 1. Avec une cr de 0,2 les sites contribuant à la formation de l'axe 2 induits par la variable HAP à 2 cycles sont les sites A3 et B2.

V.1.4.3.1.3.3.4.2. Plan 1 : 3

Le site B1 est très éloigné de l'origine sur ce plan, et il est du côté des variables HAP à 3, 4, 5 et à 6 cycles ; cela veut dire que le site B1 est très concentrés en HAP à 3, 4, 5 et à 6 cycles. B3 et B4 se retrouvent dans la même extrémité de l'axe cela signifie que ces deux sites ont les mêmes caractéristiques du point de vue pollution en HAP.

V.1.4.3.1.3.4. Conclusion

Le site B1 est très pollué aux HAP à 3, 4, 5 et à 6 cycles par rapport aux autres sites.

V.1.4.3.2. Concentration des HAP pendant la saison humide

Dans ce paragraphe, nous allons procéder à l'étude de la distribution des familles de HAP à 2, 3, 4, 5 et à 6 cycles pendant la saison humide.

V.1.4.3.2.1. Distribution des HAP par familles dans la zone A et B à 1m de profondeur pendant la saison humide

V.1.4.3.2.1.1. Résultats

Les résultats sont présentés dans le tableau 28 suivant.

Sites	HAP à 2 Cycles	HAP à 3 Cycles	HAP à 4 Cycles	HAP à 5 Cycles	HAP à 6 Cycles
A 2	11,06	50,36	128,16	128,43	14,56
A 3	2,33	32,19	35,01	13,65	2,28
A 4	5,65	32,33	47,21	15,84	2,07
A 5	4,82	30,57	31,7	12,42	1,95
B 1	9,51	41,42	107,89	95,05	10,66
B 2	1,39	27,07	28,81	10,66	1,53
B 3	3,03	23,19	25,15	7,43	1,18
B 4	4,24	27,95	39,88	9,22	1,17

Tableau 28 : Concentrations des HAP par famille (nombre de cycles) dans la zone A et B à 1m de profondeur pendant la saison humide

Le tableau 28 présente un diagramme du profil de concentration par famille des HAP pour les sols pollués.

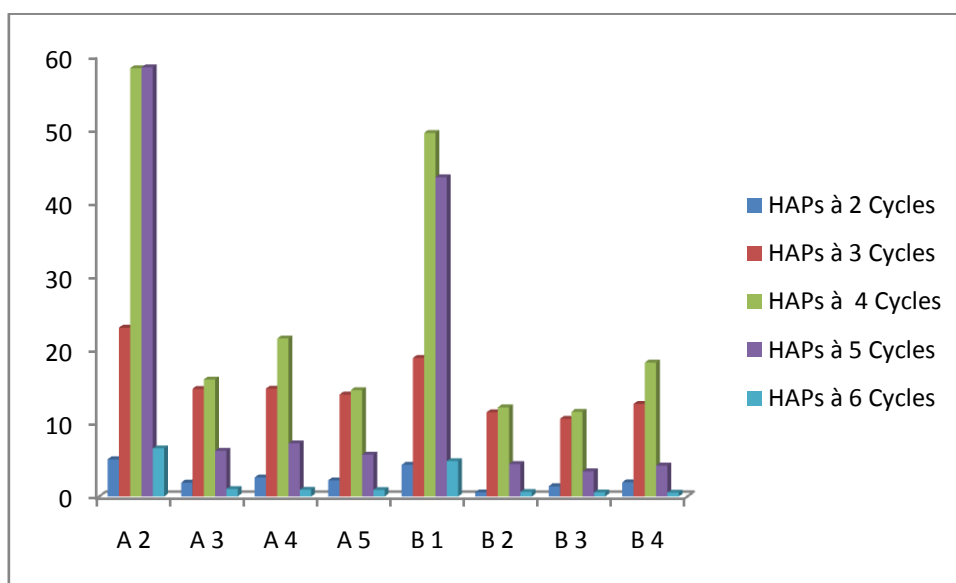


Figure 26 : Profil de concentration par famille de HAP pour les sols pollués des sites A et B à 1m de profondeur pendant la saison humide

V.1.4.3.2.1.2. Observations

Le diagramme de la figure 26 montre la même distribution des HAP par famille dans les sites A2, A3, A4 et A5 à une profondeur de 1m, avec une prédominance de concentration des HAP à 4 cycles et 5 cycles. A cette même profondeur, on observe ainsi que le site A2 est très pollué par rapport aux sites A3, A4 et A5. B1 est très pollué par rapport aux sites B2, B3 et B4. A cet effet, les sols du site A et du site B présentent une grande variation dans les concentrations globales en HAP allant de 1,17 à 128, 43.

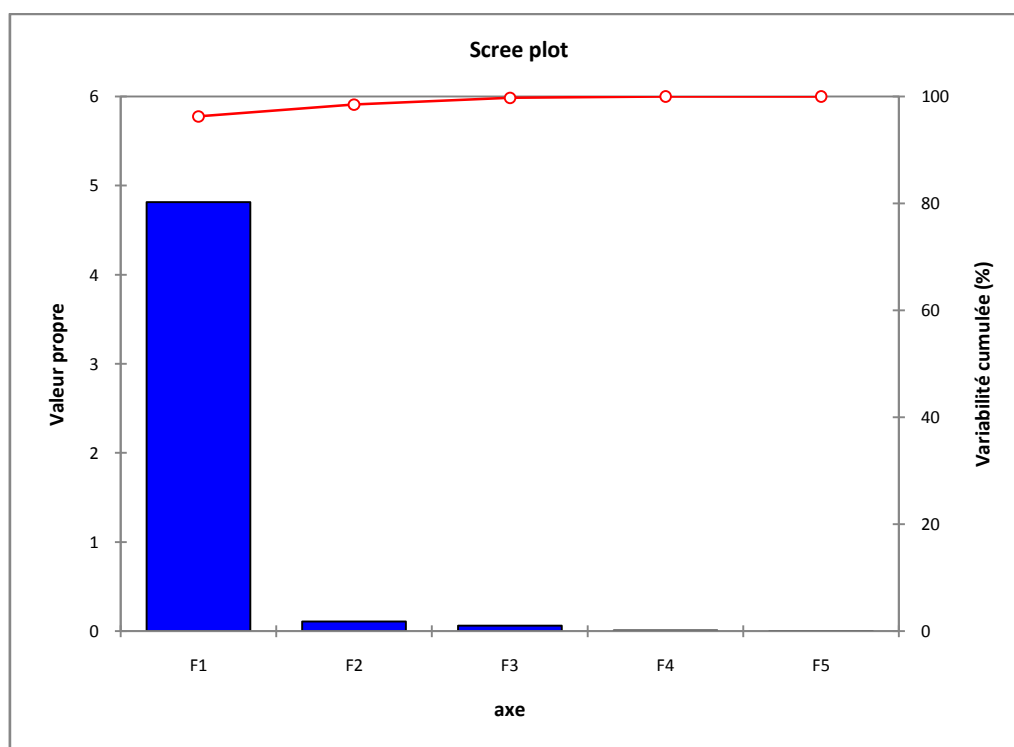
V.1.4.3.2.1.3. Interprétations

Le programme XLSTAT nous permet d'obtenir le mode de distribution des HAP par familles et donne le résultat suivant grâce à l'ACP. Nous allons faire maintenant l'étude de ce mode de distribution des HAP.

V.1.4.3.2.1.3.1. Diagramme d'inertie totale

D'après le diagramme en bâton représentant l'inertie totale, nous choisissons d'étudier les axes F1, F2 et F3, cependant on remarque que les plans formés par les axes F1 et F2 et formés par les axes F1 et F3 ont une inertie équivalente de 49% environ.

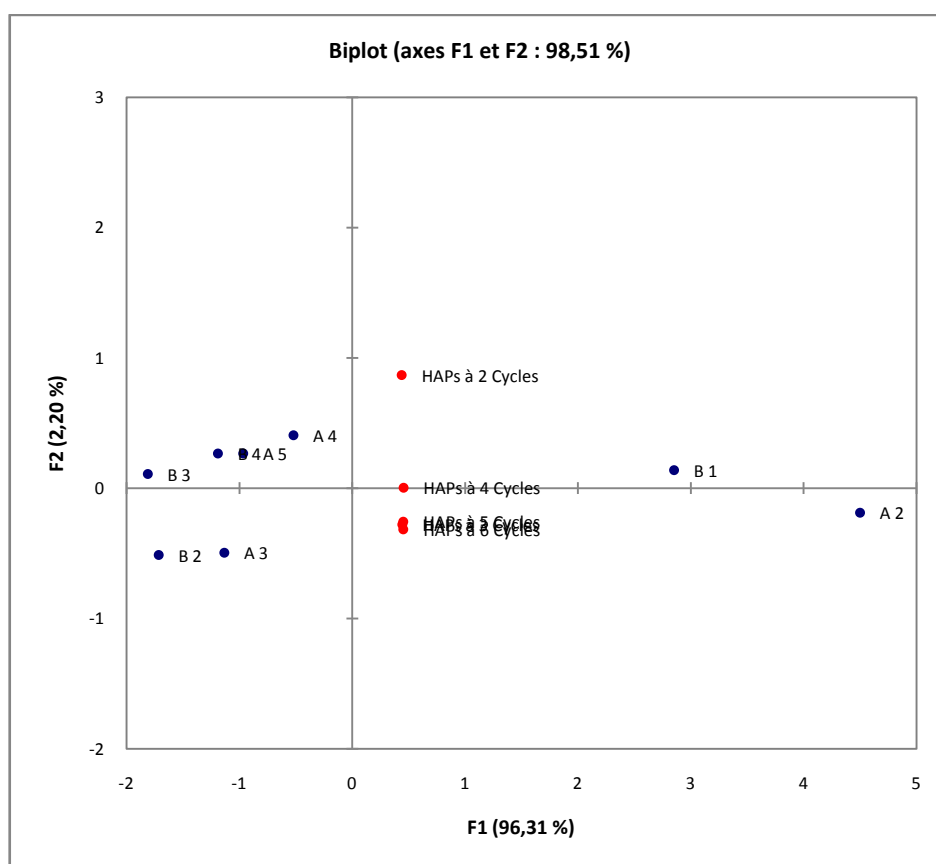
Graphe 13 : diagramme d'inertie totale



V.1.4.3.2.1.3.2. Nuage des points et répartition des individus sur le plan principal 1&2

Les nuages de point et la répartition des individus sur le plan principale 1 et 2 sont donnés par le graphe 14. Les individus se répartissent de manière plus ou moins hétérogène.

Graphe 14 : nuage des points et répartition des individus sur le plan principal 1&2



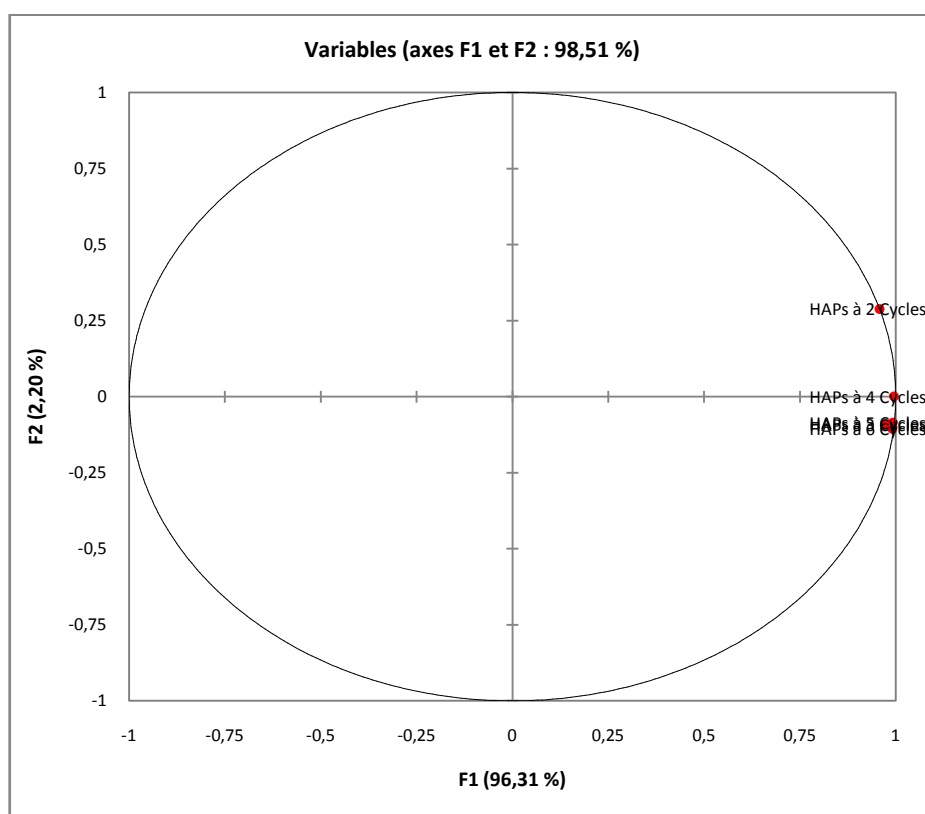
V.1.4.3.2.1.3.3. Études des variables

Nous allons interpréter la synthèse numérique des variables à l'aide de leurs représentations graphiques sur les axes principaux. Pour cela nous allons étudier tout particulièrement les qlt cosinus carré (Annexe) qui nous informent sur la qualité de représentation d'une variable sur un axe.

V.1.4.3.2.1.3.3.1. Étude des axes F1 et F2

L'axe F1 semble représenter les variables HAP à 2, 3, 4,5 et à 6 cycles avec des qlt voisines de 96% et l'axe F2 semble représenter une partie de la variable HAP à 2 cycles.

Graphe 15: variables sur le cercle des corrélations du plan 1et 2

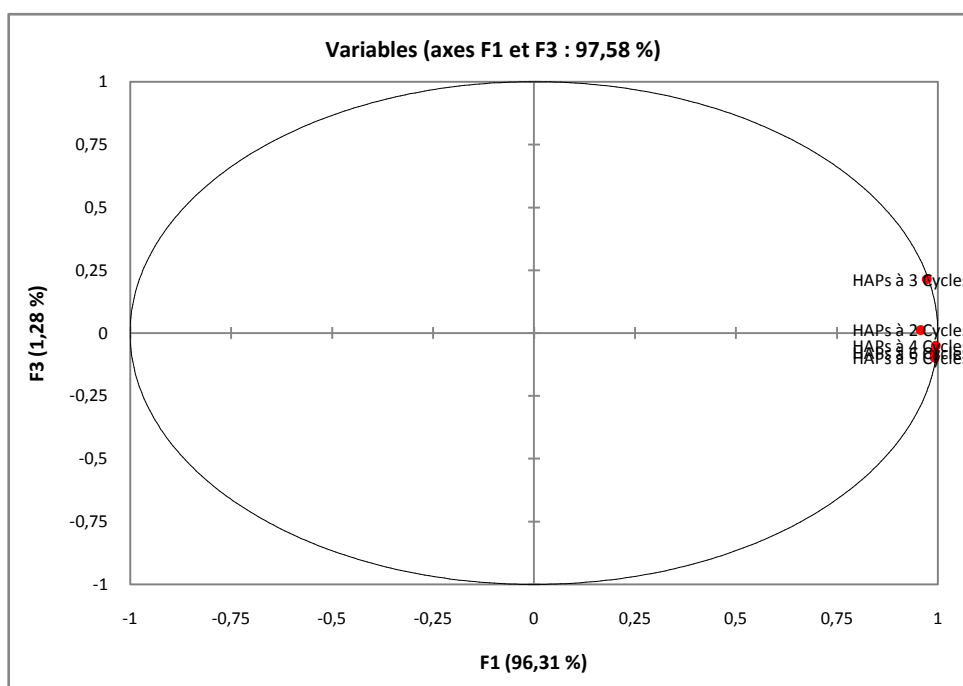


Les variables étudiées sont proches du cercle de corrélation ainsi par l'intermédiaire de ce plan nous pouvons constater que les variables « HAP à 3 cycles », «HAP à 5 cycles» et «HAP à 6 cycles» sont fortement liées entre elles.

V.1.4.3.2.1.3.3.2. Étude des axes F1 et F3

Sur le plan 1 et 3 une qit supérieur à 98% permet de représenter les variables «HAP à 2, 4,5 et 6 cycles» la variable « HAP à 3 cycles» semble éloignée de ce plan. L'axe 1 est fortement induit par «HAP à 2 cycles» puis par la variable «HAP à 4,6 et à 5 cycles ».

Graph 16 : variables sur le cercle des corrélations du plan 1et 3



V.1.4.3.2.1.3.4. Études des individus

Comme nous avons défini nos plans d'étude, nous allons procéder à l'étude des individus autrement dit des sites en fonction de leur contribution relative cr sur les différents axes. A l'aide du tableau de sélection d'individus en fonction de leur contribution relative nous allons pouvoir mettre en valeur certains sites et former des groupements caractéristiques sur les plans étudiés.

V.1.4.3.2.1.3.4.1. Plan 1 : 2

Ce plan nous permet de mesurer la liaison entre les HAP 2 cycles sur les HAP à 4 cycles et sur les HAP à 3, 5 et 6 cycles. Avec une cr de 0,9 nous avons pu sélectionner les sites contribuant le plus à la formation de l'axe 1 induite par les variables « HAP à 4 cycles ». A2 et B1, B3 et B4 sont les sites qui influencent l'axe 1. Avec une cr de 0,2 les sites contribuant à la formation de l'axe 2 faiblement induit par la variable HAP à 2 cycles sont les sites A3, A4, et A5.

V.1.4.3.2.1.3.4.2. Plan 1 : 3

Sur ce plan, le site A2 puis le site B1 sont très éloignés de l'origine, cela veut dire que ces deux sites ont une forte contribution aux variables HAP à 2, à 4, à 6 et à 5 cycles. A3, B4 et B2, B3 ont respectivement les mêmes caractéristiques du point de vue pollution.

V.1.4.3.2.1.4. Conclusion

Nous pouvons prédire qu'il y a des sites où les HAP à 2, 4 et à 6 cycles sont importants. Toutefois, il y a des sites qui se ressemblent sur la pollution.

V.1.4.3.2.2. Distribution des HAP par familles dans la zone A et B à 2m de profondeur pendant la saison humide

Les familles des HAP étudiées seront par la suite les HAP à 2, 3, 4, 5 et à 6 cycles.

V.1.4.3.2.2.1. Résultats

Les résultats sont présentés dans le tableau 29 suivant

Sites	HAP à 2 Cycles	HAP à 3 Cycles	HAP à 4 Cycles	HAP à 5 Cycles	HAP à 6 Cycles
A 2	7,79	35,35	89,78	90,12	10,09
A 3	1,64	22,57	24,54	9,58	1,6
A 4	3,98	22,70	33,84	12,13	1,45
A 5	3,39	21,44	22,3	8,7	1,38
B 1	6,65	29,07	75,63	66,95	7,46
B 2	0,96	18,98	20,16	7,41	1,06
B 3	2,15	16,33	17,76	5,27	0,88
B 4	2,96	19,78	28,0	6,49	0,84

Tableau 29 : Concentrations des HAP par famille (nombre de cycles) dans la zone A et B à 2m de profondeur pendant la saison humide

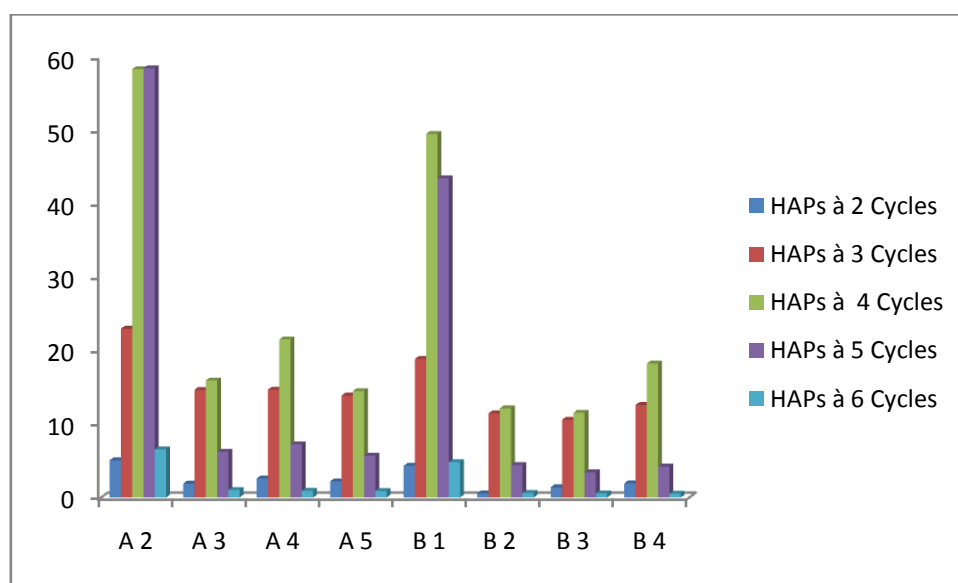


Figure 27 : Profil de concentration par famille de HAP pour les sols pollués des sites A et B à 2m de profondeur pendant la saison humide

V.1.4.3.2.2.2. Observations.

Ce diagramme montre la même distribution des HAP par familles dans les sites A2, A3, A4 et A5 à une profondeur de 2m, avec une prédominance de concentration des HAP à 4 cycles et 5 cycles. A cette même profondeur, on observe ainsi que le site A2 est très pollué par rapport aux sites A3, A4 et A5 de même B1 est très pollué par rapport aux sites B2, B3 et B4.

A cet effet, les sols des sites A et B présentent une grande variation dans les concentrations globales en HAP allant de 0,88 à 90,12.

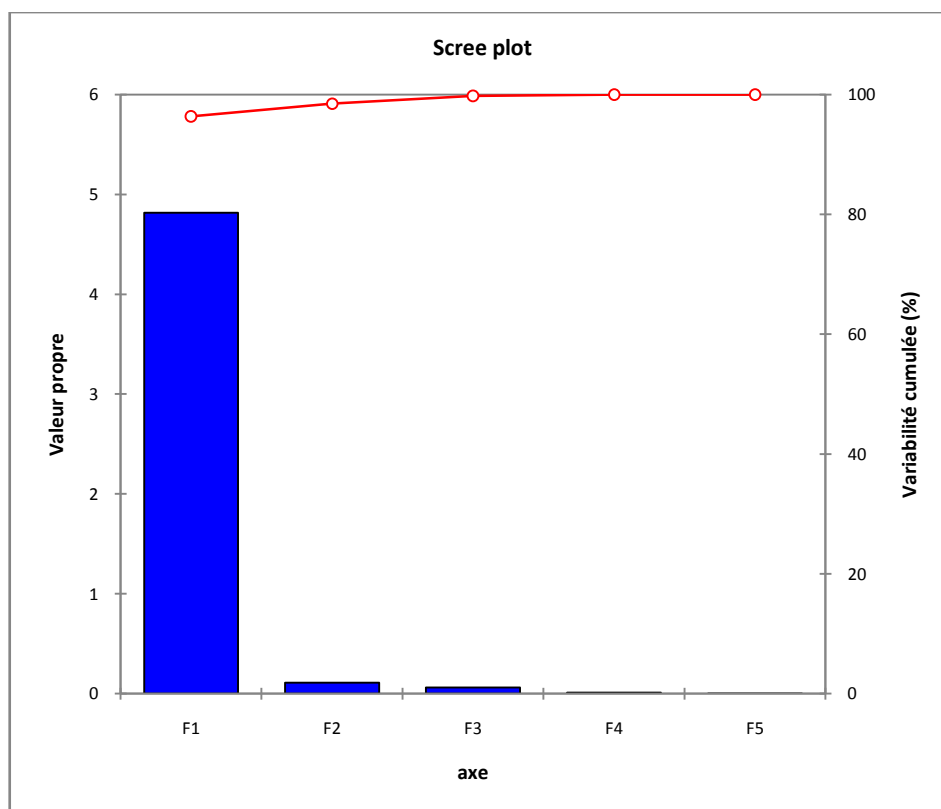
V.1.4.3.2.2.3. Interprétations

Le programme XLSTAT nous permet d'obtenir le mode de distribution des HAP par familles et donne le résultat suivant grâce à l'ACP. Nous allons faire maintenant l'étude de ce mode de distribution des HAP.

V.1.4.3.2.2.3.1. Diagramme d'inertie totale

D'après le diagramme en bâton représentant l'inertie totale, nous choisissons d'étudier les axes F1, F2 et F3, cependant on remarque que les plans formés par les axes F1 et F2 et formés par les axes F1 et F3 ont une inertie équivalente de 49% environ.

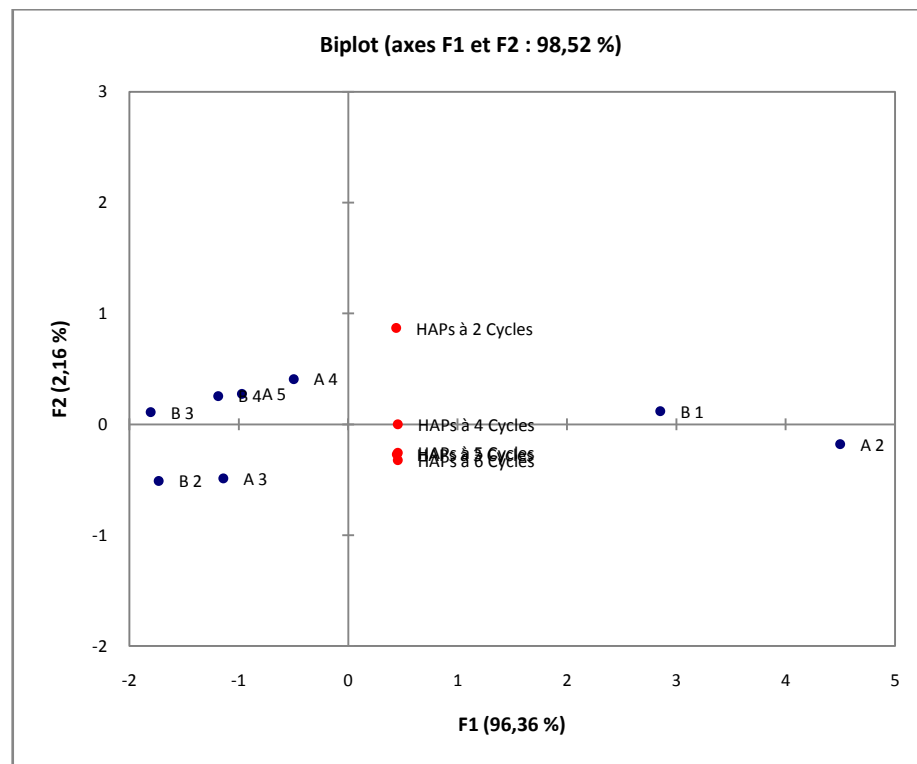
Graph 17 : diagramme d'inertie totale



V.1.4.3.2.2.3.2. Nuage des points et répartition des individus sur le plan principal 1&2

Graph 18 : nuage des points et répartition des individus sur le plan principal 1&2

On observe que les individus se répartissent de manière plus ou moins hétérogène.



V.1.4.3.2.2.3.3. Études des variables

Nous allons interpréter la synthèse numérique des variables à l'aide de leurs représentations graphiques sur les axes principaux. Pour cela nous allons étudier tout particulièrement les qlt cosinus carré (Annexe) qui nous informent sur la qualité de représentation d'une variable sur un axe.

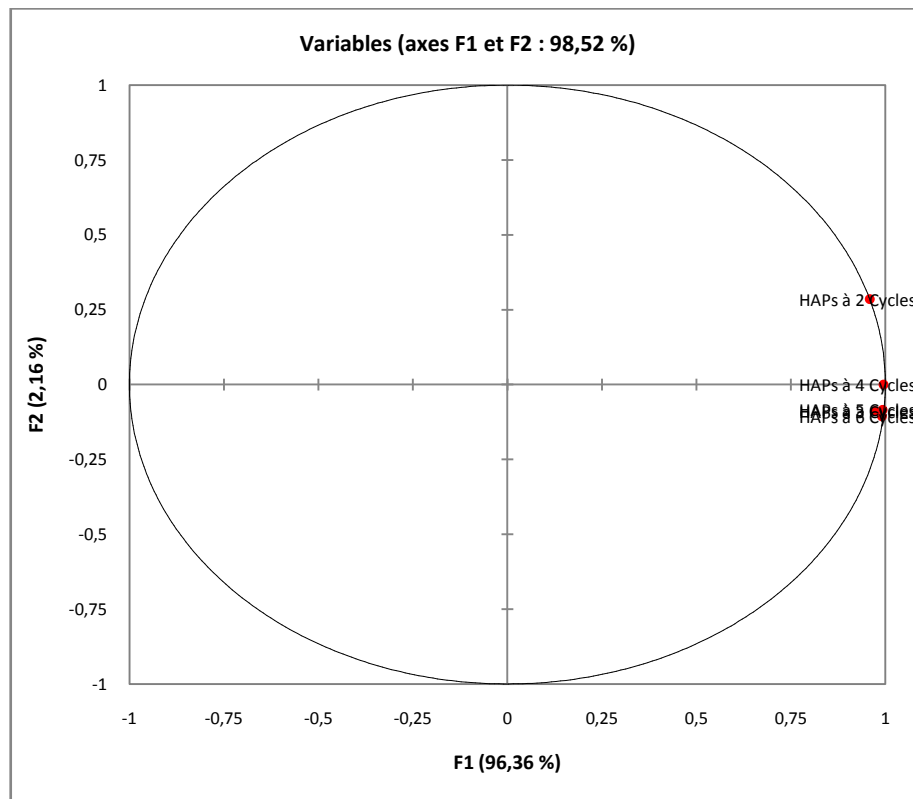
V.1.4.3.2.2.3.3.1. Étude des axes F1 et F2

L'axe F1 semble représenter les variables HAP à 4, 5, 6, 3 cycles avec des qlt voisines de 97% et l'axe F2 semble représenter la variable HAP à 2 cycles

Représentons maintenant ces variables portées par le plan 1 : 2 sur un cercle de corrélations :

Graphe 19 : variables sur le cercle des corrélations du plan 1 et 2

Graph 19 : variables sur le cercle des corrélations du plan 1 et 2



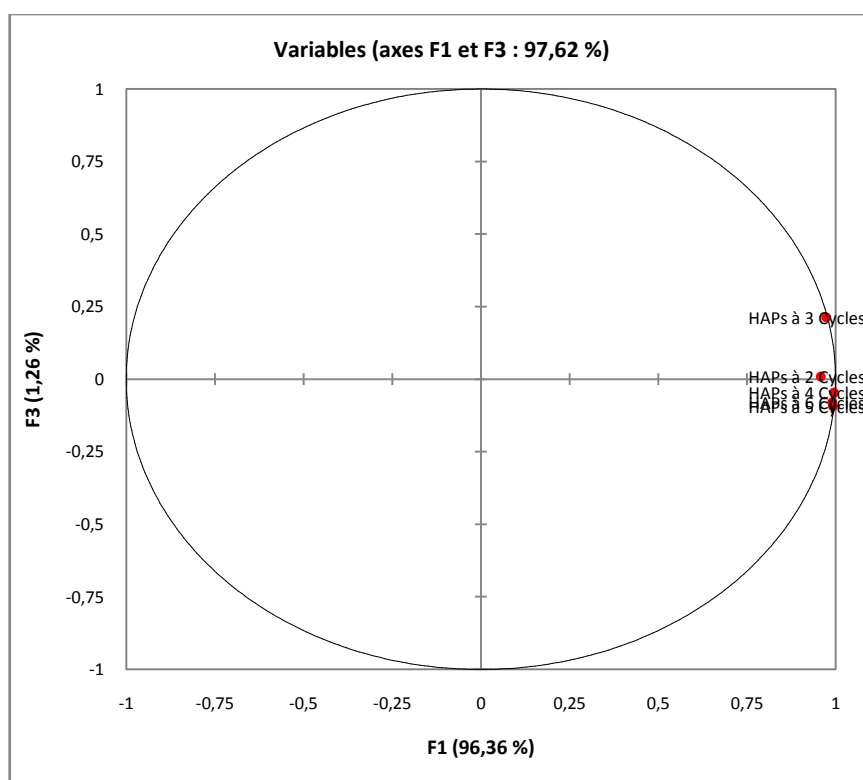
On remarque qu'il n'y a pas des corrélations entre les variables portées par l'axe F1 et les variables portées par l'axe F2 en les trois variables HAP à 3,5 et 6 cycles sont fortement liées entre elles.

V.1.4.3.2.2.3.3.2. Étude des axes F1 et F3

Sur le plan 1 et 3 une qlt sup à 97% permet de représenter les variables «HAP à 4,5 et à 6 cycles» la variable « HAP à 2 cycles» semble être éloigné du cercle de corrélation.

L'axe 1 est fortement induit par «HAP à 4, 5 et cycles» tandis que l'axe 3 est faiblement induit par la variable «HAP à 3 cycles ».

Grphe 20 : variables sur le cercle des corrélations du plan 1et 3



IV.1.4.3.2.2.3.4. Etudes des individus

A l'aide du tableau de sélection d'individus en fonction de leur contribution relative nous allons pouvoir mettre en valeur certains sites et former des groupements caractéristiques sur les plans étudiés.

V.1.4.3.2.2.3.4.1. Plan 1 : 2

Ce plan va nous permettre de mesurer la liaison entre les HAP 2 cycles sur les HAP à 4 cycles et sur les HAP à 3, à 5, et à 6 cycles. Avec une α de 0,9 nous avons pu sélectionner les sites contribuant le plus à la formation de l'axe 1 induite par les variables « HAP à 4 cycles ». A2, B1, B3 et B4 sont les sites qui influencent l'axe 1. Avec une α de 0,1 les sites contribuant à la formation de l'axe 2 induits par la variable HAP à 2 cycles sont les sites A3 et A5.

V.1.4.3.2.2.3.4.2. Plan 1 : 3

Sur ce plan, le site A2 puis le site B1 sont très éloignés de l'origine, cela veut dire que ces deux sites ont une forte contribution aux variables HAP à 4, 5 et 6 cycles. A3, B4 et B2, B3 ont respectivement les mêmes caractéristiques du point de vue pollution.

V.1.4.3.2.2.3. Conclusion

On constate que les sites où les HAP à 4, 5 et 6 cycles sont importants. Nous avons des sites qui se ressemblent sur les caractéristiques de pollution comme les sites A3, B4, B2 et B3.

V.1.4.3.2.3. Distribution des HAP par familles (nombre de cycles) dans la zone A et B à 3m de profondeur pendant la saison humide

Les familles des HAP à étudier sont les HAP à 2, 3, 4, 5 et à 6 cycles.

V.1.4.3.2.3.1. Résultats

Les résultats sont présentés dans le tableau 30 suivant.

Sites	HAP à 2 Cycles	HAP à 3 Cycles	HAP à 4 Cycles	HAP à 5 Cycles	HAP à 6 Cycles
A 2	5,07	23,0	58,36	58,48	6,56
A 3	1,89	14,67	15,94	6,23	1,03
A 4	2,59	14,70	21,53	7,24	0,93
A 5	2,20	13,89	14,5	5,71	0,9
B 1	4,32	18,89	49,55	43,51	4,83
B 2	0,57	11,47	12,15	4,43	0,62
B 3	1,4	10,59	11,54	3,43	0,57
B 4	1,93	12,61	18,25	4,22	0,54

Tableau 30 : Concentrations des HAP par famille (nombre de cycles) dans la zone A et B à 3m de profondeur pendant la saison humide

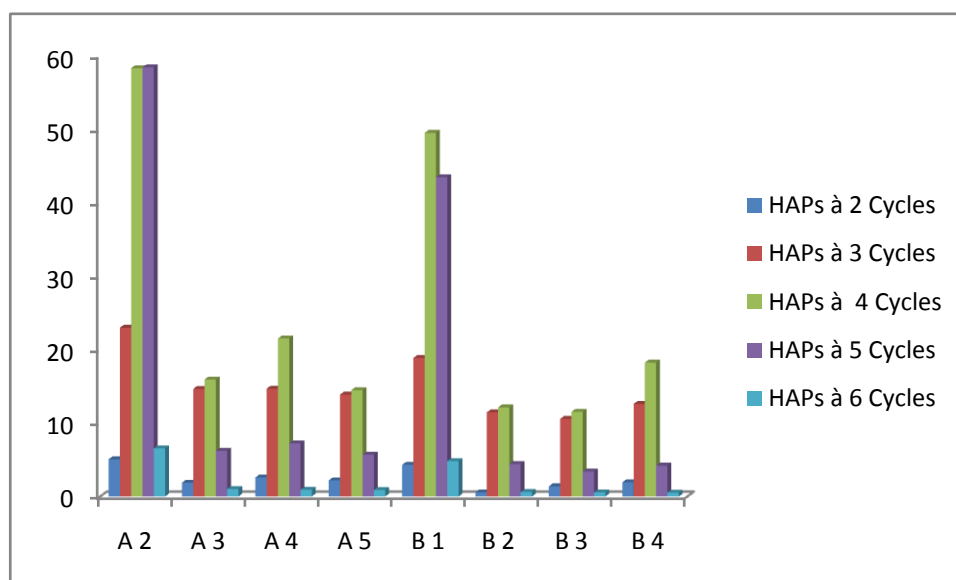


Figure 28 : Profil de concentration par famille de HAP pour les sols pollués des sites A et B à 3m de profondeur pendant la saison humide

V.1.4.3.2.3.2. Observations

Le diagramme de la figure 28 présente la même distribution des HAP par familles dans les sites A2, A3, A4 et A5 à une profondeur de 3m, avec une prédominance de concentration des HAP à 4 cycles et 5 cycles. A cette même profondeur, on observe ainsi que les sites A2 et B1 sont très pollués. Dans le site A2, les HAP à 4 cycles et 5 cycles ont le même profil de

concentration. A cet effet, les sols du site A et B présentent une grande variation dans les concentrations globales en HAP allant de 0,57 à 58,48.

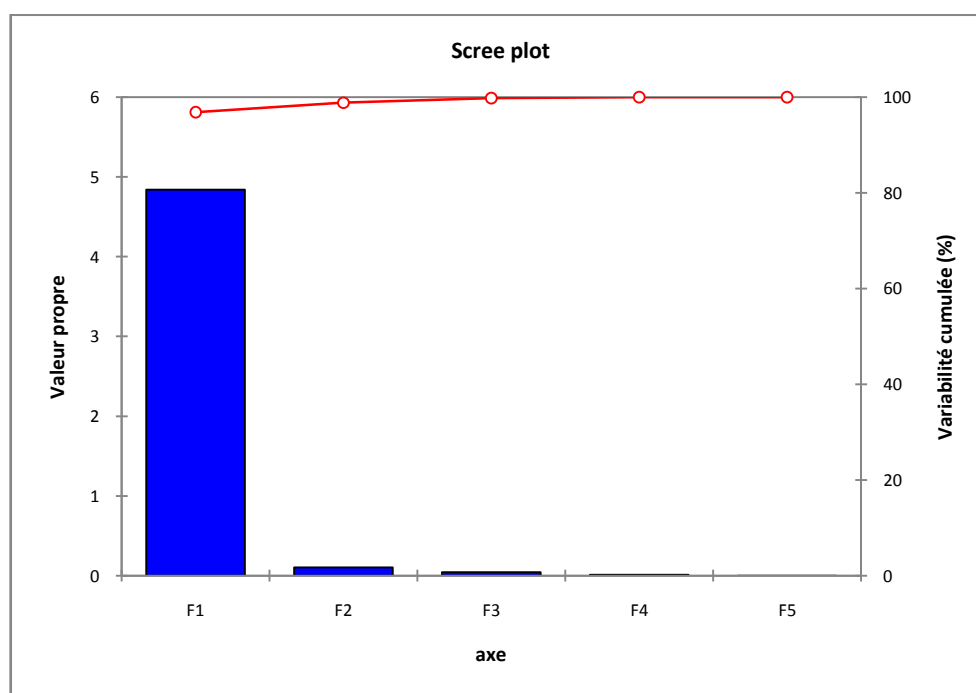
V.1.4.3.2.3.3. Interprétations

Le programme XLSTAT nous permet d'obtenir le mode de distribution des HAP par familles et donne le résultat suivant grâce à l'ACP. Nous allons faire maintenant l'étude de ce mode de distribution des HAP.

V.1.4.3.2.3.3.1. Diagramme d'inertie totale

D'après le diagramme en bâton représentant l'inertie totale, nous choisissons d'étudier les axes F1, F2 et F3, cependant on remarque que les plans formés par les axes F1 et F2 et formés par les axes F1 et F3 ont une inertie équivalente de 48% environ.

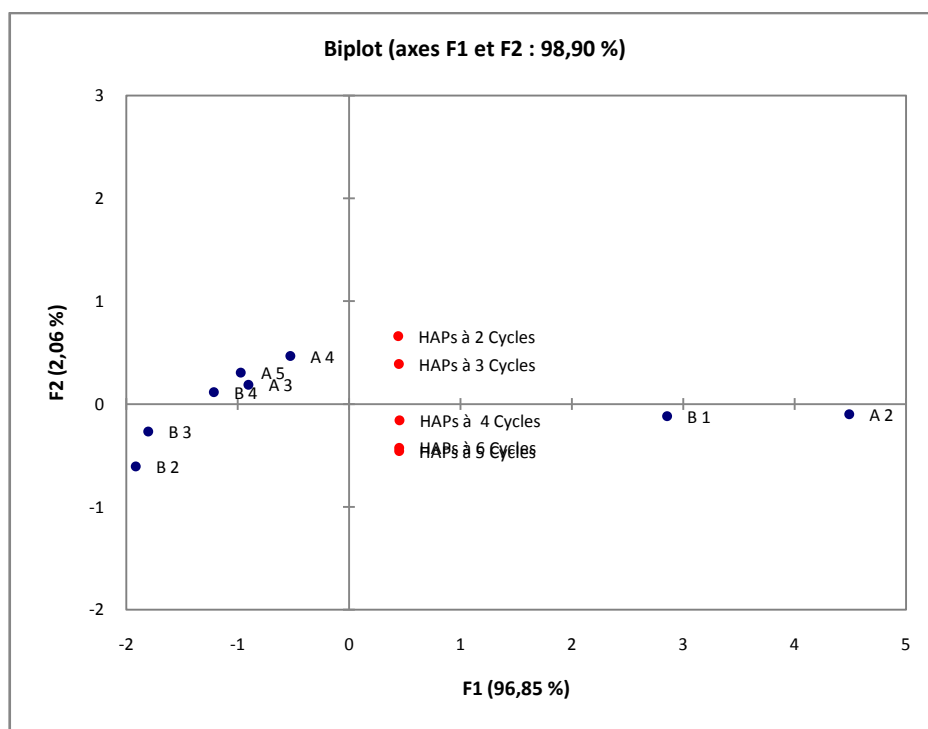
Graphe 21 : diagramme d'inertie totale



V.1.4.3.2.3.3.2. Nuage des points et répartition des individus sur le plan principal 1&2

Le graphe 22 ci-dessous montre que les individus se répartissent de manière plus ou moins hétérogène

Graphe 22 : Nuage des points et répartition des individus sur le plan principal 1 & 2



V.1.4.3.2.3.3.3. Études des variables

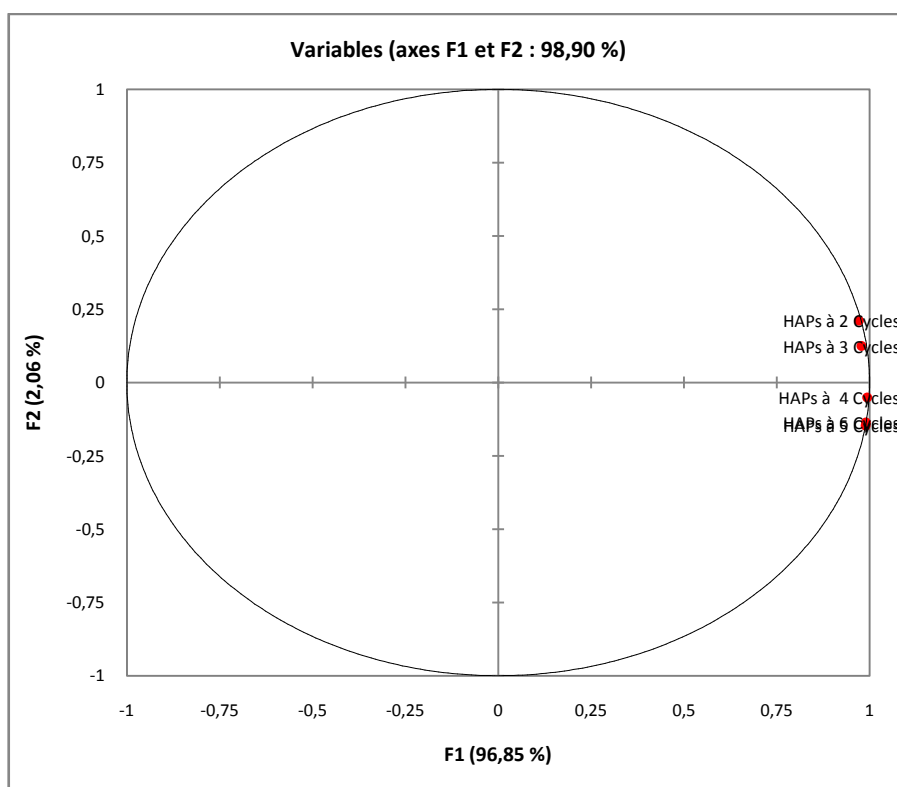
Nous allons interpréter la synthèse numérique des variables à l'aide de leurs représentations graphiques sur les axes principaux. Pour cela nous allons étudier tout particulièrement les qlt cosinus carré (Annexe) qui nous informent sur la qualité de représentation d'une variable sur un axe.

V.1.4.3.2.3.3.3.1. Étude des axes F1 et F2

L'axe F1 semble représenter les variables HAP à 4 cycles avec des qlt voisines de 97% et l'axe F2 semble représenter la variable HAP à 2 et à 3 cycles avec une qlt supérieur à 2%.

Représentons maintenant ces variables portées par le plan 1 : 2 sur un cercle de corrélations

Graphe 23 : variables sur le cercle des corrélations du plan 1et 2

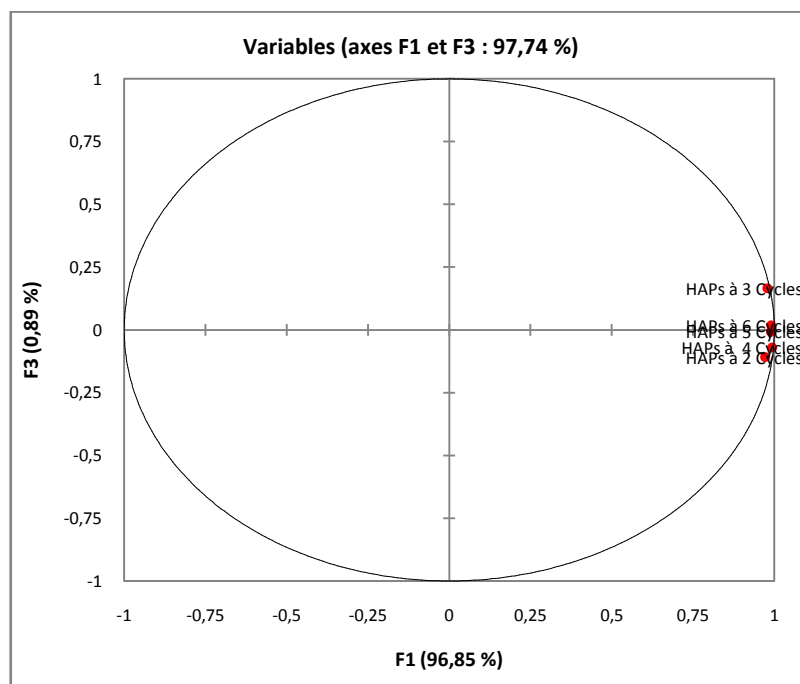


Il n'y a pas de corrélation entre les variables. Les variables étudiées sont proches du cercle de corrélation ainsi par l'intermédiaire de ce plan nous pouvons constater que les variables «HAP à 3 cycles», « HAP à 4 cycles », «HAP à 5 cycles» et «HAP à 6 cycles» sont fortement liées entre elles.

V.1.4.3.2.3.3.2. Etude des axes F1 et F3

Sur le plan 1 et 3, une q1t supérieur à 96% permet de représenter les variables «HAP à 5 cycles», «HAP à 6 cycles» et «HAP à 4 cycles». L'axe 1 est fortement induit par les «HAP à 5, à 6 et à 4 cycles», tandis que l'axe 3 est faiblement induit par la variable «HAP à 2 et à 3 cycles ».

Grphe 24 : variables sur le cercle des corrélations du plan 1et 3



V.1.4.3.2.3.3.4. Etudes des individus

Nous avons fait l'étude des individus autrement dit des sites en fonction de leur contribution relative cr sur les différents axes. A l'aide du tableau de sélection des individus en fonction de leur contribution relative, nous allons pouvoir mettre en valeur certains sites et former des groupements caractéristiques sur les plans étudiés.

V.1.4.3.2.3.3.4.1. Plan 1 : 2

Avec une cr de 0,9 nous avons pu sélectionner les sites contribuant le plus à la formation de l'axe 1 induite par les variables « HAP à 4 cycles ». A2, B3 et B4 sont les sites qui influencent l'axe 1. Avec une cr de 0,2 les sites contribuant à la formation de l'axe 2 induits par la variable HAP à 2 et à 3 cycles sont les sites A3, A4, A5, et B2.

V.1.4.3.2.3.3.4.2. Plan 1 : 3

Sur ce plan, le site A2 puis le site B1 sont très éloignés de l'origine, cela veut dire que ces deux sites ont une forte contribution aux variables HAP à 4 cycles ; A3, A5 et B2, B3 ont respectivement les mêmes caractéristiques du point de vue pollution.

V.1.4.3.2.3.4. Conclusion.

Nous pouvons prédire que l'on trouve des sites où les HAP à 4, cycles sont importants et il existe des sites qui se ressemblent sur les caractéristiques de pollution comme les sites A3 et B4 et les sites B2 et B3.

V.2. Procédés de traitement des sols pollués de la société FLUID EVENT

La méthode de traitement adoptée par Fluid Event est la méthode universelle Bio-ventilation. Utilisant principalement les composants de traitement (paille, NPK et Biorep 22) dont les rôles sont :

- la paille : sources des microorganismes (bactéries, champignon,...) pour dégrader les hydrocarbures dans la boue
- le Biorep 22 : ce composé est une sorte d'enzyme favorisant et augmentant les capacités, les performances et les aptitudes des bactéries à la biodégradation.
- Le NPK : pour enrichir en azote, phosphore et potassium le compost.

V.2.1. Présentation du processus

La figure 29 suivante présente l'organigramme du procédé.

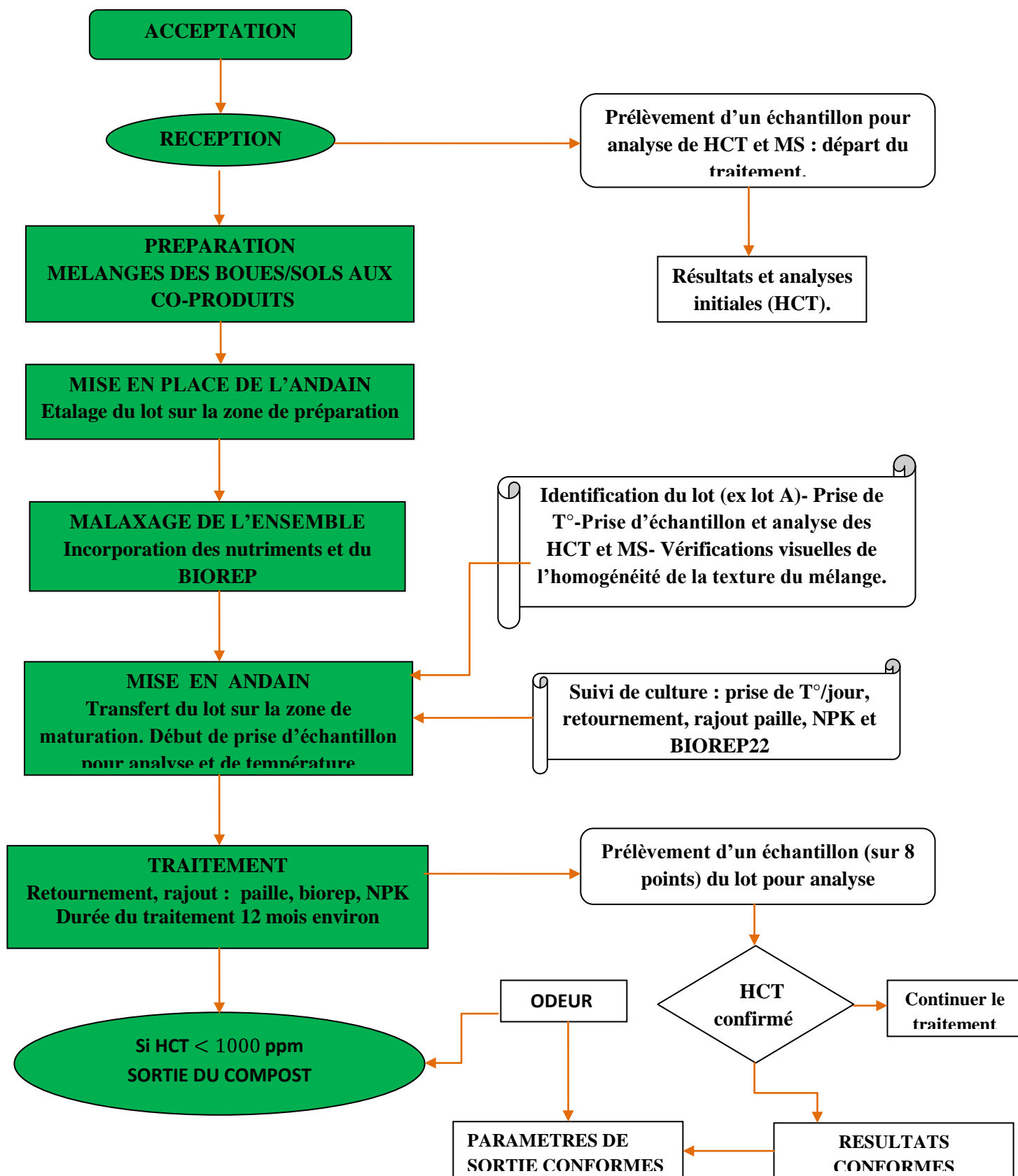


Figure 29 : Organigramme du procédé du traitement.

V.2.1.1. Mélange

Le dépotage des camions des sables pollués a lieu sur l'aire de mélange. L'opération se déroule comme suit ;

- Prendre environ 10 m³ de sable,
- Ajouter environ 5 m³ de coproduit (paille ou sciure de bois),
- Mélanger la préparation
- Préparer plusieurs préparations pour faciliter l'apport de boue en une seule fois,
- Préparer les endroits pour la réception des boues (disposition des préparations sous formes rectangulaires en laissant une aire creuse mesurable au centre),
- Mesurer la surface et calculer la hauteur de boue à ajouter (le volume de boue doit être inférieur à la moitié du volume de sable, en général, les proportions doivent satisfaire les conditions suivantes,
 - Condition sèche pour le temps et pour les matériaux : volume de boue = 50% volume de sable
 - Condition humide pour le temps et pour les matériaux : volume de boue = 25 à 33% volume de sable.
- Disposer une pipe dans la surface S en ouvrant les vannes pour la réception des boues,
- A l'intérieur du mélange, mettre des tuyaux pour évacuer les eaux en décantation à l'extérieur,
- Mélanger la préparation avec les boues,
- Incorporer le NPK selon la procédure de mélange pendant le brassage.

Il est à noter que, l'opération concernant le mélange ou le brassage ne s'effectue qu'en absence de l'humidité.

Les figures 30 (a) et 30 (b) suivantes illustrent les opérations pendant le mélange.



Figure 30 (a)



Figure 30 (b)

Figure 30 (a) et (b) : Mélange des constituants du compost

V.2.1.2. Constitution de l'andain

Le mélange est prêt à être disposé en andain pour la mise en maturation :

- A l'aide du chargeur, mettre le mélange en andain sur une hauteur maximale de 2,5 mètres et sur une largeur de 5 mètres en respectant l'alignement des andains avec le plan d'occupation des andains,
- Un échantillonnage est réalisé selon la procédure,
- L'échantillon composite doit alors être envoyé le jour même dans un laboratoire agréé pour l'analyse des hydrocarbures totaux.
- La température de démarrage est prise au cœur de l'andain,
- Tous ces paramètres doivent être consignés par informatique dans la fiche d'andain.

Le tableau 31 suivant présente le dosage des constituants du compost.

Sol	1		m ³
NPK	108%	1,08	kg
B22	21,50%	0,215	litre
Paille ou Sciure	110%	1,1	m ³

Tableau 31 : Dosage des constituants du compost

Les figures 31 (a) et 31 (b) suivantes illustrent les opérations pendant la mise en maturation.



Figure 31 (a)



Figure 31 (b)

Figure 31 (a) et (b) : Mise en maturation du compost après le mélange

V.2.1.3. Identification et traçabilité

Le lot ainsi constitué est identifié sur informatique par un numéro d'andain. De plus, sur site, le lot est repéré par un panneau portant ce numéro et l'abréviation du producteur. Le panneau permettant l'identification des andains sera conservé durant chaque étape du processus sur la plate-forme. Un schéma général de localisation des andains est tenu à jour sur informatique par le Responsable et permet d'assurer la traçabilité.

V.2.1.4. Traitement

Pendant la phase de maturation, l'homogénéité de la texture des mélanges est vérifiée régulièrement de manière visuelle. S'il existe une différence, le mélange est alors remodelé.

Pendant la phase de maturation, l'andain est retourné. Une humidité suffisante est maintenue grâce au système d'arrosage par les flexibles incendies ou l'eau du séparateur. Les dates de retournements doivent être portées sur le planning d'exploitation selon les périodes suivantes :

- Date de démarrage T0
- Date de retournement ;
 - T0 + 1 semaine,
 - T0 + 2 semaines,
 - T0 + 1 mois,
- Puis tous les mois jusqu'à T0 + 9 mois où une analyse sera faite pour validation ou non de fin de traitement.

V.2.1.5. Retournement

A chaque retournement c'est-à-dire en cours de traitement, des ajouts de co-produits (paille ou sciure de bois) peuvent être effectués afin de relancer le compostage des produits. Pour favoriser la prolifération des bactéries un ajout de nutriment comme le NPK est nécessaire. Cette opération est effectuée jusqu'à l'obtention de résultats conformes aux critères de sortie, ou abandon du traitement. Après chaque retournement, il faut prendre le soin de mettre en place le réseau d'aération car la circulation d'air favorise la biodégradation des contaminants, et de bien recouvrir avec une bâche l'andain pour maintenir la température. Afin d'accélérer la dégradation des contaminants, nous utiliserons le produit BIOREP 22 qui est un accélérateur de biodégradation pour les sols pollués par des hydrocarbures. Son mode de fonctionnement est :

- Dans tous les cas de contamination des sols par les hydrocarbures, certains micro-organismes indigènes sont capables de consommer les hydrocarbures et de dégager du CO₂ et de l'oxygène.
- Les facteurs limitant la dégradation naturelle sont la biodisponibilité des hydrocarbures, les besoins en nutriments des bactéries (azote et phosphore), l'eau et l'oxygène.
- BIOREP 22 apporte aux micro-organismes naturels un complément de nutriments organiques, permettant d'accroître leur capacité de dégradation des hydrocarbures.
- BIOREP 22 favorise la prolifération des bactéries spécialisées dans la dégradation des hydrocarbures et accélère très nettement la dépollution naturelle.

- BIOREP 22 est inoffensif pour l'environnement. Il ne concentre pas les polluants et ses matières actives sont homologuées comme additifs pour l'alimentation humaine ou animale. Le traitement biologique des pollutions par les hydrocarbures est universellement reconnu comme étant la méthode la moins coûteuse.
- L'ajout d'une dilution de BIOREP 22 sur l'andain accélère de 3 à 10 fois le processus de dégradation, accélérant ainsi la dépollution.
- A la fin de la phase de dépollution, tous les hydrocarbures ainsi le BIOREP 22 ont été assimilés par les bactéries, et l'andain devient un compost.
- L'impact sur l'environnement est nul : il ne reste aucun résidu chimique et le compost est meilleur pour le reboisement.

Les figures 32 (a) et 32 (b) suivantes illustrent les opérations durant le retournement.



Figure 32 (a) et (b) : Retournement du compost.

V.2.1.6. critères de sortie de maturation

Le compost est maintenu en phase de maturation pendant 6 à 9 mois environ et suivi jusqu'à l'obtention des résultats d'analyses externes d'HCT conformes aux critères de sortie :

[HCT] < 1000 mg/kg + critères selon autorisation ⇒ Analyses conformes

Une fois conforme, l'andain est sorti et évacué vers la zone d'épandage si aucune odeur n'est présente. Si une odeur persiste, l'andain devra être brassé activement jusqu'à ce que les odeurs s'atténuent. Il convient de signaler qu'au cours de traitement, des ajouts de coproduits peuvent être effectués afin de relancer le compostage des produits. Ceci est fait jusqu'à l'obtention de résultats conformes aux critères de sortie.

V.2.2. Présentation d'un traitement sur un lot considéré (lot J)

Pendant le traitement, le suivi de certains paramètres est nécessaire pour avoir un bon rendement.

V.2.2.1. Planning

Le tableau 32 suivant présente le planning du traitement.

Origine	Volume (m ³)	Reconstitution de l'andain		Mise en culture			Fin du traitement	
		Date	BSD	Date	BSD	Volume (m ³)	Lieu de stockage	Volume du compost m ³
Site n°2	210	07/01/2011	460	17/01/2011	C11/001	210	Site n°2 FE	250

Tableau 32 : Planning du traitement d'un lot en 2011

V.2.2.2. Dosages des composantes du traitement

Les taux des composantes du traitement sont donnés dans le tableau 33 suivant.

Composantes	NKP (kg)	Biorep22 (L)	Pailles (m ³)	Sols pollués (m ³)
Apports	225	45	4	210

Tableau 33 : Dosage des constituants du compost d'un lot donné en 2011

V.2.2.3. Variation de température

Le tableau 34 suivant présente les différentes valeurs de la température à l'intérieur du réacteur et de celles de la température ambiante.

Date	T° dans le réacteur °C	T° ambiante °C	Date	T° dans le réacteur °C	T° ambiante °C
17-Janv-2011	32	31	22-Févr-2011	38,5	32,5
18-Janv-2011	33,5	32	23-Fév-2011	39	32
19-Janv-2011	35	32	24-Fév-2011	39,5	32
20-Janv-2011	36,5	31	25-Fév-2011	40	32
21-Janv-2011	37	31	26-Fév-2011	40	32
22-Janv-2011	37	31	28-Fév-2011	40	32
24-Janv-2011	36	31	29-Fév-2011	40,5	32,5
25-Janv-2011	37	32	01-Mar-2011	41,5	32,5
26-Janv-2011	38	32	02-Mar-2011	42	32,5
27-Janv-2011	38	33	03-Mas-2011	42	32,5
28-Jan-2011	38	33	04-Mar-2011	42,5	32
29-Janv-2011	38,5	33	05-Mar-2011	42,5	32
31-Janv-2011	37,5	32,5	06-Mar-2011	42,5	32
01-Févr-2011	37	33	08-Mar-2011	42	33
02-Févr-2011	37	33	09-Mar-2011	42	32,5
03-Févr-2011	38	32	10-Mar-2011	42	32,5
04-Févr-2011	40	31,5	11-Mar-2011	41,5	32
05-Févr-2011	40	30	12-Mar-2011	41,5	30
07-Févr-2011	40	30,5	14-Mar-2011	41,5	30
08-Févr-2011	38,5	31	15-Mar-2011	41	29,5
09-Févr-2011	38,5	31	16-Mar-2011	41	29
10-Févr-2011	38,5	31	17-Mar-2011	41	29
11-Févr-2011	38,5	32	18-Mar-2011	40,5	29
12-Févr-2011	38,5	31	19-Mar-2011	40,5	29
14-Févr-2011	37,5	29	21-Mar-2011	40,5	29,5
15-Févr-2011	38	31	22-Mar-2011	40	30
16-Févr-2011	38	31	23-Mar-2011	40,5	30
17-Févr-2011	38	32	24-Mar-2011	40	30,5
18-Févr-2011	38	32	25-Mar-2011	40	31
19-Févr-2011	38	32	26-Mar-2011	40	31
21-Févr-2011	38	33	28-Mar-2011	39,5	30

Date	T° dans le réacteur °C	T° ambiante °C	Date	T° dans le réacteur °C	T° ambiante °C
30-Mars-2011	39	29,5	05-Mai-2011	34	28,5
31-Mars-2011	38	29,5	06-Mai-2011	34	29
01-Avr-2011	37,5	30	07-Mai-2011	34	29
02-Avr-2011	37	30	09-Mai-2011	34	30
04-Avr-2011	37	30	10-Mai-2011	34	29
05-Avr-2011	37,5	30,5	11-Mai-2011	34	28,5
06-Avr-2011	36	30	12-Mai-2011	34	29
07-Avr-2011	36,5	31	13-Mai-2011	33,5	29,5
08-Avr-2011	37	32	14-Mai-2011	33,5	28
09-Avr-2011	37	32,5	16-Mai-2011	33,5	28
10-Avr-2011	36,5	32	17-Mai-2011	33,5	28
11-Avr-2011	36,5	32	18-Mai-2011	33,5	28
12-Avr-2011	36	30	19-Mai-2011	33,5	28
13-Avr-2011	36	30	20-Mai-2011	33,5	28
14-Avr-2011	36,5	30,5	21-Mai-2011	33,5	27
15-Avr-2011	37	30	23-Mai-2011	33,5	28,5
16-Avr-2011	37	30	24-Mai-2011	33,5	28
18-Avr-2011	37	30	25-Mai-2011	33,5	28
19-Avr-2011	37	31	26-Mai-2011	33,5	28
20-Avr-2011	37	30	27-Mai-2011	33,5	28
21-Avr-2011	37	30	28-Mai-2011	34	28
22-Avr-2011	36,5	31	30-Mai-2011	33,5	28,5
23-Avr-2011	36	30,5	31-Mai-2011	33,5	28
26-Avr-2011	35,5	30	01-Juin-2011	33	28
27-Avr-2011	35,5	30	02-Juin-2011	33	28
28-Avr-2011	35,5	31	03-Juin-2011	33	28
29-Avr-2011	35	30	04-Juin-2011	33,5	28
30-Avr-2011	35,5	30,5	06-Juin-2011	33,5	27
02-Mai-2011	35,5	30	07-Juin-2011	34	27
03-Mai-2011	35	29	08-Juin-2011	34	27
04-Mai-2011	34,5	28,5	09-Juin-2011	34	27

Date	T° dans le réacteur °C	T° ambiante °C	Date	T° dans le réacteur °C	T° ambiante °C
10-Juin-2011	32,5	27	21-Juin-2011	30,5	26,5
11-Juin-2011	32,5	27	22-Juin-2011	31	27
12-Juin-2011	32	26,5	23-Juin-2011	33	27
14-Juin-2011	32	26	24-Juin-2011	34	27
15-Juin-2011	32	26,5	25-Juin-2011	34,5	26,5
16-Juin-2011	32	27	27-Juin-2011	36	26
17-Juin-2011	31	27	28-Juin-2011	35,5	26,5
18-Juin-2011	31	27	29-Juin-2011	36	27
20-Juin-2011	30,5	26,5	30-Juin-2011	36	27

Tableau 34 : Valeurs journalières des températures du compost pendant le traitement

La figure 33 suivante illustre les courbes de variation de température à l'intérieur du réacteur et celle de la température ambiante.

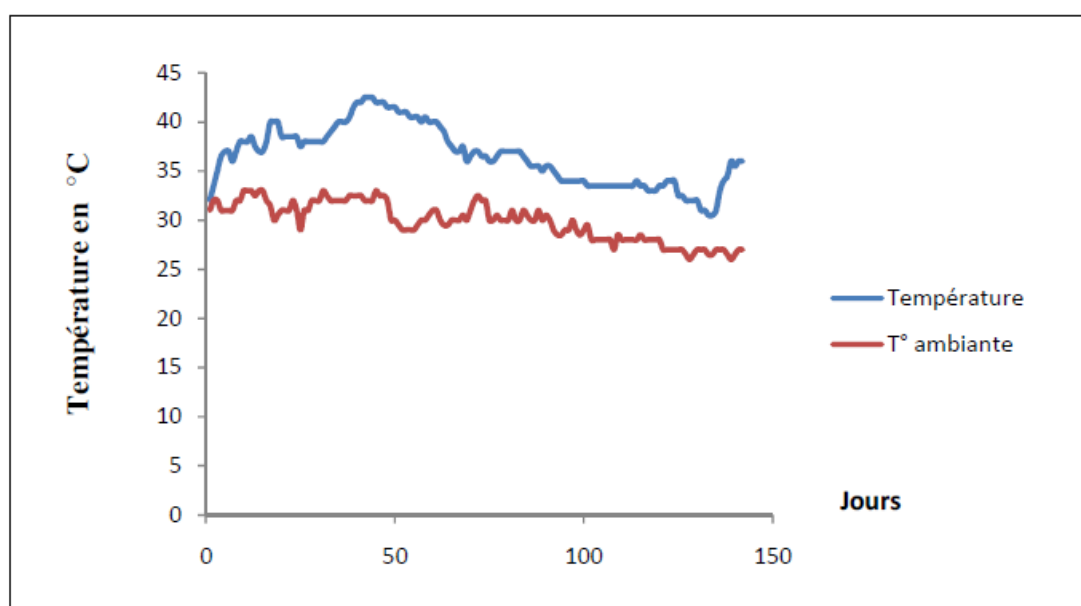


Figure 33 : Courbe de variation de température au cours du traitement

La courbe montre que la température à l'intérieur du réacteur est supérieure à la température ambiante, cependant, elle varie de 30,5 °C à 42,5°C. Elle atteint le maximale au mois de Mars.

V.2.2.4. Variation de concentration des HCT

Le suivi de variation des concentrations en HCT se fait entre 6 à 8 jours.

V.2.2.4.1. Résultats

Le tableau 35 suivant donne les taux de concentrations des hydrocarbures en fonctions du temps

Date	Jours	HCT (mg/Kg)
06 Janvier 2011	0	47060,48
14 Janvier 2011	8	45060,48
21 Janvier 2011	15	44853,16
28 Janvier 2011	22	43610,29
04 Février 2011	29	43275,38
11 Février 2011	36	43123,52
20 Février 2011	45	42684,33
28 Février 2011	53	41907,68
06 Mars 2011	61	41086,15
14 Mars 2011	69	40901,57
22 Mars 2011	77	40154,02
30 Mars 2011	83	40013,74
07 Avril 2011	91	39612,35
15 Avril 2011	99	38968,04
23 Avril 2011	107	37765,82
30 Avril 2011	114	36768,17
06 Mai 2011	120	36043,62
14 Mai 2011	128	35932,08
21 Mai 2011	135	35765,74
28 Mai 2011	142	34981,95
04 Juin 2011	149	34572,46
12 Juin 2011	157	34349,63
20 Juin 2011	165	33853,07
28 Juin 2011	173	33160,19
04 Juillet 2011	180	32973,61

Tableau 35 : Taux de conversion des hydrocarbures totaux au cours du traitement.

V.2.2.4.2. Courbes de variation des HCT en fonction du temps

La figure 36 suivante illustre la courbe de variation des concentrations des hydrocarbures en fonction du temps.

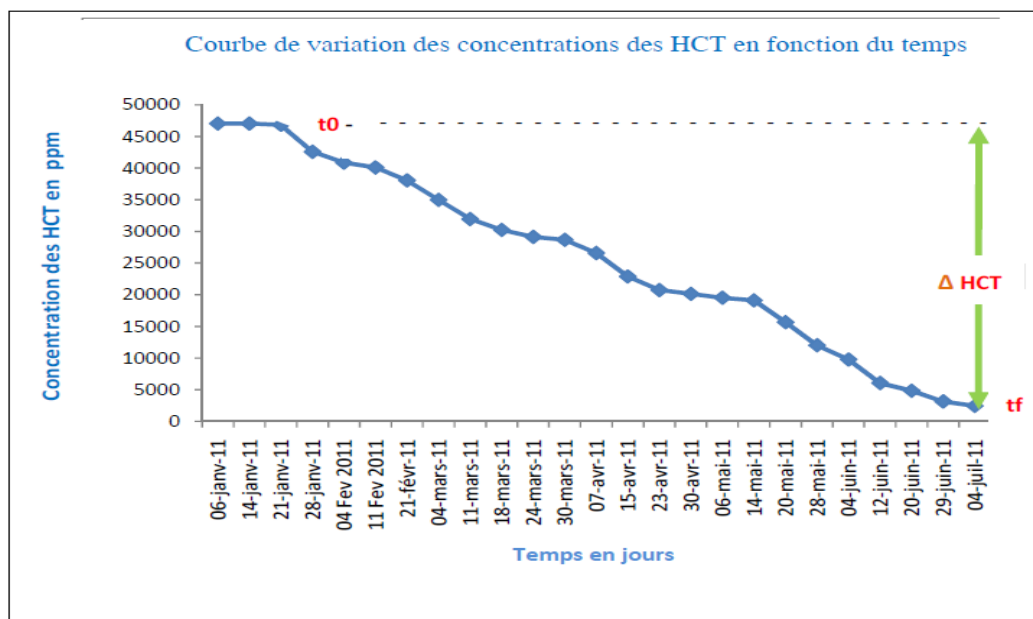


Figure 36 : Courbe de variation de concentration des HCT en fonction du temps

V.2.2.4.3. Observations et conclusion

Les concentrations des hydrocarbures totaux dans le sol à traiter diminuent en fonction du temps. La destruction des HCT par des micro-organismes conduit à la formation de produit de dégradation qui a une structure différente de celle de la matrice mère. Les résultats montrent la biodégradation des HCT. Le procédé semble bien fonctionner.

V.2.3. Approche de modélisation

L'optimisation du procédé est réalisé dans un bioréacteur, cependant, le calcul de la constante de Michaelis Menten se fait par la modélisation graphique de l'équation de Lineweaver – Burk en s'inspirant sur le travail de Azzedine Ben Abdesselam *et al.* La détermination des conditions optimales du procédé se fait par la méthode de plan d'expériences.

V.2.3.1. Le bioréacteur

Les transformations chimiques se produisant dans le processus de biodégradation des hydrocarbures sont effectuées dans un réacteur fermé¹². Cependant, les mécanismes réactionnels (hydrogénation, oxydation, hydroxylation et carbonylation) mis en jeu sont des réactions catalytiques hétérogènes en phase gaz – liquide – solide. Les réacteurs biologiques

¹² Réacteur : C'est un appareil dans lequel a lieu la transformation chimique, c'est à dire la transformation d'espèces moléculaires en d'autres espèces moléculaires.

Réacteur fermé : c'est un réacteur dans lequel on introduits les réactifs et on laisse la réaction se dérouler au cours du temps.

ou bioréacteurs sont des dispositifs permettant la mise en œuvre d'un procédé biologique ; dans un bioréacteur, les réactions mises en jeu sont de deux types ; soit une réaction de croissance microbienne (biomasse¹³) soit une réaction enzymatique. Il est nécessaire de rappeler ici, que dans le cas d'une réaction enzymatique ; sous l'action du catalyseur (enzyme), l'élimination du substrat¹⁴ est proportionnelle à la formation du produit. (Rapport de HDR, Pr. Pierre Hervé RAVELONANDRO, année, 2008).

Azzedine Ben Abdesselam *et al* ont déterminé la constante de vitesse K_M caractérisant l'oxydation catalytique du glucose dans un réacteur à lit fluidisé triphasé, Ils ont utilisé la modélisation graphique de la régression linéaire de la fonction $\ln(1 - X_G) = f(t)$. Cette approche décrit que la modélisation du réacteur est conditionnée par la résistance diffusionnelle interne apparaissant au niveau des particules du catalyseur. Dans notre cas, la constante K_M est déterminée à partir de la modélisation graphique de l'équation de

Lineweaver –Burk : $\frac{1}{v} = f\left(\frac{1}{[S]}\right)$.

V.2.3.2. Réacteur fermé

L'avancement ξ de la réaction pour un réacteur fermé est donné par la relation suivante

$$\xi = \frac{n_i - n_{i0}}{v_i}$$

v_i désigne le coefficient stœchiométrique de l'espèce A_i

Pour un réactif X_i , le taux de conversion est $X_i = \frac{n_{i0} - n_i}{n_{i0}}$

n_{i0} indique le nombre de moles de l'espèce i à l'état initial

n_i indique le nombre de moles de l'espèce i

Par conséquent, on peut exprimer l'avancement généralisé ; $n_i = n_{i0} + v_i n_0 X$

Tel que ;

$$n_{i0} X_i = (-v_i) \cdot \xi \quad \text{et} \quad v_i n_0 X = -n_{i0} X_i$$

Le bilan de matière sur un constituant A_i ($A_i \rightarrow \text{Produit}$) s'écrit ;

$$v_i r V = \frac{dn_i}{dt}$$

V désigne le volume du réacteur

Ainsi l'équation caractéristique d'un réacteur fermé est :

$$\int_0^{ts} dt = \int_{n_{i0}}^{n_i} \frac{dn_i}{v_i r V} \quad \text{ou} \quad ts = \int_{n_{i0}}^{n_i} \frac{dn_i}{v_i r V}$$

¹³Masse totale des organismes vivants dans un milieu considéré.

¹⁴Molécule qui, sous l'action du site actif d'une enzyme, est transformée en un ou plusieurs produits.

t_S indique le temps de séjour pour un réacteur fermé

- Équation caractéristique en fonction de l'avancement généralisé

$$t_S = \int_{X_e}^{X_S} n_0 \frac{dX}{rV}$$

- Équation caractéristique en fonction de l'avancement de la réaction

$$t_S = \int_{\xi_e}^{\xi_S} n_0 \frac{d\xi}{rV}$$

- Équation caractéristique en fonction de la conversion du réactif

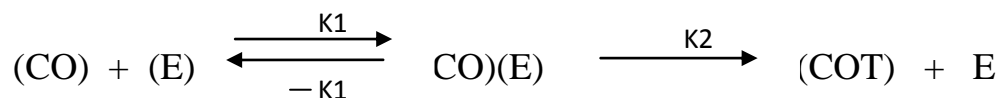
$$t_S = \int_0^{X_{iS}} n_{i0} \frac{dX_i}{(-v_i)rV}$$

- Équation caractéristique en fonction de la concentration en réactif pour un fluide isochore

$$t_S = \int_{C_{i0}}^{C_{iS}} n_{i0} \frac{dC_i}{(-v_i)r}$$

V.2.3.3. Estimation de la constante de vitesse de réaction K_{het}

Le mécanisme réactionnel qui transforme les hydrocarbures CO, (substrat) en produit COT, hydrocarbures éliminés, catalysé par l'enzyme E est présenté par la réaction suivante :



$CO(E)$ est une substance intermédiaire de la réaction appelé complexe enzyme substrat. L'apparition des composés organiques traités considérés comme produit de la réaction est gérée par la deuxième étape de la réaction.

Par conséquent ; la vitesse de la réaction s'écrit ;

$$V = V_2 = \frac{d[COT]}{dt} = K_2 [(CO) \cdot (E)]$$

Selon Michaelis et Menten, la première étape de la réaction concernant K_1 et K_{-1} constitue un équilibre rapide, à cet effet $V_1 = V_{-1}$;

Par conséquent

$$K_1[CO][E] = K_{-1}[(CO)(E)]$$

L'enzyme au cours de la réaction se trouve à l'état libre ou à l'état complexé, le bilan matière exprimant l'enzyme $[E]$ s'écrit ;

$$[E]_0 = [E] + [(CO)(E)]$$

Il en résulte que ;

$$\begin{aligned} K_1[CO][E]_0 - K_{-1}[(CO)(E)] &= K_{-1}[(CO)(E)] \\ K_1[CO][E]_0 &= K_{-1}[(CO)(E)] + K_1[CO][(CO)(E)] \end{aligned}$$

$$[(CO)(E)] = \frac{K_1[CO][E]_0}{K_1[CO] + K_{-1}} = \frac{[E]_0}{1 + \frac{K_M}{[CO]}}$$

Donc, la vitesse de la réaction traduisant l'apparition des produits (COT) *telque*

$$V = \frac{d[COT]}{dt} = K_2 [(CO)(E)]$$

devient

$$V = \frac{d[COT]}{dt} = \frac{K_2[E]_0}{1 + \frac{K_M}{[CO]}}$$

La vitesse V_0 de la réaction peut être tirée de cette relation.

$$V_0 = \left(\frac{d[COT]}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} = \frac{K_2[E]_0}{1 + \frac{K_M}{[CO]_0}}$$

Dans cette expression, la vitesse V_0 dépend de la concentration initiale des composés organiques, c'est-à-dire, quand $[CO]_0$, $\frac{K_M}{[CO]_0}$ diminue et V_0 augmente.

Il est à rappeler que, à forte concentration en substrat $[CO]_0$; $\frac{K_M}{[CO]_0} \ll 1$ et V_0 tend vers V_{max} . A cet effet ; $V_{max} = K_2[E]_0$

Estimation de la constante de vitesse K_M

La modélisation graphique de l'équation de Lineweaver - Burk $\frac{1}{v} = f\left(\frac{1}{[S]}\right)$ permet la détermination de la constante K_M

$$\frac{1}{v} = \frac{K_M}{K_2[E]_0} \frac{1}{[S]} + \frac{1}{K_2[E]_0}$$

D'après cette équation ;

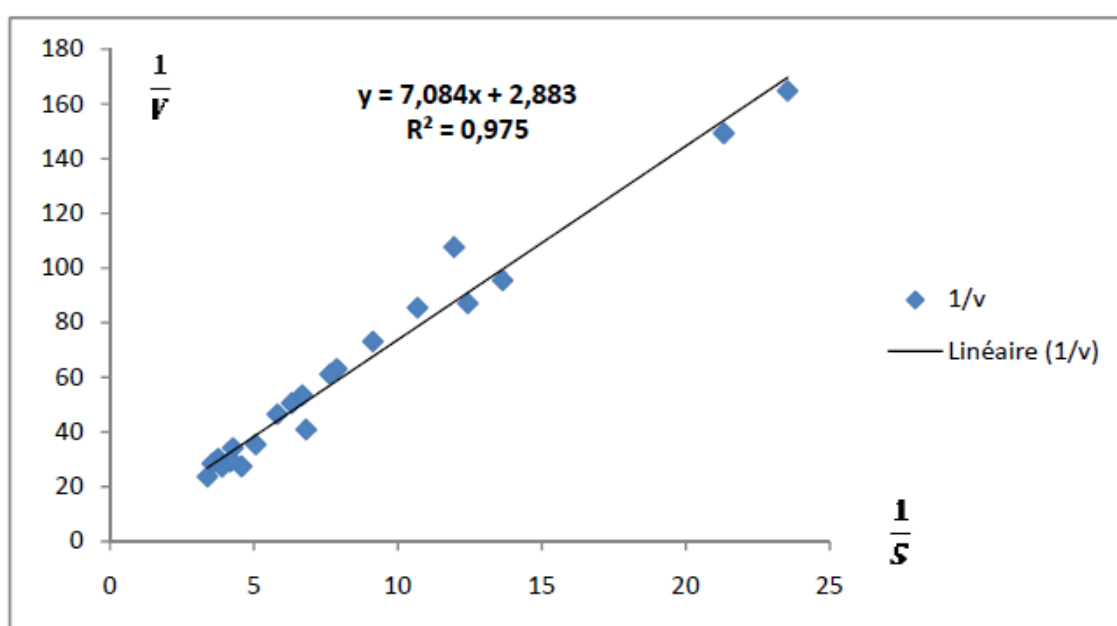
Le coefficient directeur a est identifié à $\frac{K_M}{K_2[E]_0}$

L'ordonnée à l'origine b est identifié à $\frac{1}{K_2[E]_0}$

La constante de Michaelis est donnée par la relation $K_M = \frac{a}{b}$

Résultat expérimental

La figure 35 suivante montre la représentation de Lineweaver-Burk à partir de nos résultats expérimentaux de la variation des concentrations des HCT en fonction du temps.



$[S]$: concentration en HCT mesurée au cours du traitement

V : vitesse de réaction calculée (Annexe 4)

Figure 35 : Courbe de Lineweaver-Burk

L'équation de la droite de Lineweaver-Burk est :

$$\frac{1}{v} = 7,084 \frac{1}{[S]} + 2,883$$

Nous avons évalué :

- La vitesse V_M est de l'ordre de 3468 E^{-3}
- La constante de vitesse K_M est de l'ordre de $8,3131 \text{ E}^{-1}$

V.2.3.4. Optimisation du traitement des boues par la méthode des plans d'expériences

L'étude est portée sur le processus de traitement des sols pollués par des hydrocarbures afin de définir les variations admissibles des paramètres opératoires critiques¹⁵.

V.2.3.4.1. Présentation de l'étude

Les hydrocarbures sont des composés biodégradables. A cet effet, les facteurs étudiés sont :

A = Quantité des pailles et/ ou sciures de bois,

B = Quantité de BIOREP 22,

C = Durée du traitement.

Les expériences réalisées et les conditions opératoires sont données dans le tableau 37 suivant.

Essai	1	2	3	4	5	6	7	8
Lot	P	O	I	J	L	K	N	M
Sols pollués(m^3)	210	210	210	210	210	210	210	210
NPK (Kg)	225	225	225	225	225	225	225	225
Biorep22 (L)	45	43,5	45	42,5	37,5	40	35,5	35
Pailles/sciures (m^3)	3,25	3	4	3,5	3	4	3,5	3,75
Durée du traitement (jours)	250	275	250	280	250	275	250	275
Résultats (mg/Kg)	1037,3664	948,8504	1025,2632	1105,676	985,0568	924,7472	964,9536	1065,4696

Tableau 37 : Présentation de l'étude par plan d'expérience

V.2.3.4.2. Analyse des données

Les conditions du domaine expérimental sont données dans le tableau 38 suivant.

N° essai	A	B	C	HCT
1	-1	-1	-1	1037,3664
2	+1	-1	-1	948,8504
3	-1	+1	-1	1025,2632
4	+1	+1	-1	1105,676
5	-1	-1	+1	985,0568
6	+1	-1	+1	924,7472
7	-1	+1	+1	964,9536
8	+1	+1	+1	1065,4696
Niveau - 1	1,25	30	246	
Niveau +1	4,25	50	280	
Niveau 0	2,75	40	263	

Tableau 38 : Conditions expérimentales

¹⁵Paramètres opératoires critiques : paramètres qui ont un effet sur la concentration finale des hydrocarbures après le traitement.

Dans ce tableau, le niveau 0 des facteurs correspond aux conditions expérimentales des dosages habituels.

V.2.3.3.3. Calculs des effets et interactions

Un plan factoriel complet 2^3 est réalisé pour déterminer les facteurs et interactions importantes. La matrice expérimentale est donnée par le tableau 39 suivant.

N° essai	Moyenne	A	B	C	AB	AC	BC	ABC	HCT
1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	1037,3664
2	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	948,8504
3	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	1025,2632
4	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	1105,676
5	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	985,0568
6	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	924,7472
7	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	964,9536
8	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	1065,4696

Tableau 39 : matrice expérimentale

La matrice des effets à partir du modèle polynomial pour le plan 2^3 s'écrit ;

$$y = a_0 + a_1A + a_2B + a_3C + a_{12}AB + a_{13}AC + a_{23}BC + a_{123}ABC$$

Le nombre de coefficients inconnus est de 2^3 . Les coefficients ont été calculés par le logiciel MINITAB. La matrice des effets s'écrit :

Tableau 40 (a)

N° essai	Moyenne	A	B	C	AB	AC	BC	ABC
1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1
2	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1
3	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1
4	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1
5	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1
6	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1
7	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1
8	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1
Moyenne/ effet /interaction	1007,1729	4,0129	33,1677	-22,1161	41,2193	6,0387	-3,0129	-1,0129

D'après ce tableau présentant la matrice des effets, le modèle s'écrit :

$$Y = 1007,1729 + 4,0129A + 33,1677 B - 22,1161C + 41,2193AB + 6,0387 AC - 3,0129BC - 1,0129ABC$$

Le tableau suivant présente la matrice d'interaction en négligeant l'interaction d'ordre 3.

Tableau 40 (b)

N° essai	Moyenne	A	B	C	AB	AC	BC
1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1
2	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1
3	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1
4	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1
5	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1
6	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1
7	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1
8	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1
Moyenne/ effet /interaction	1007,1729	4,0129	33,1677	-22,1161	41,2193	6,0387	-3,0129

Tableau 40 (a) et (b) : Tableau de la matrice des effets et interactions

Dans ce cas le modèle devient :

$$Y = 1007,1729 + 4,0129A + 33,1677 B - 22,1161C + 41,2193AB + 6,0387 AC - 3,0129BC$$

V.2.3.4.4. Intervalle de confiance des effets

Donc avant de déterminer les intervalles de confiance des effets, regardons leur significativité, Pour cela, déterminons d'abord les résidus et la variance commune.

Yi observés	Yi estimés	e _i	e _i ²
1037,3664	1036,3535	1,0129	1,0259
948,8504	949,8633	-1,0129	1,0259
1025,2632	1026,2761	-1,0129	1,0259
1105,676	1104,6631	1,0129	1,0259
985,0568	986,0697	-1,0129	1,0259
924,7472	923,7343	1,0129	1,0259
964,9536	963,9407	1,0129	1,0259
1065,4696	1066,4825	-1,0129	1,0259

Tableau 41 : Tableau contenant les résidus

La variance commune des résidus et la variance commune de tous les effets sont données dans le tableau 42 (a) suivant :

Tableau 42 (a)

Variance commune des résidus S Pour n = 8 et p = 7	$S^2 = \frac{\sum e_i^2}{n-p} = 8,2077$	$S = 2,8649$
Variance commune de tous les effets S_i	$S_i^2 = \frac{S^2}{n} = 1,0259$	$S_i = 1,0128$

Le test de Student « t » pour chaque effet est donné dans le tableau 42 (b) suivant

Tableau 42 (b)

Coefficient de la variable X_i	variable effet	constante	A	B	C	AB	AC	BC
$t_i = \frac{ a_i }{S_i}$		1007,1729	4,0129	33,1677	-22,1161	41,2193	6,0387	-3,0129
		t0	t1	t2	t3	t12	t13	t23
		994,44401	3,9621	32,7485	21,83659	40,6983	5,96238	2,97482

La table de Student donne, pour un risque $\alpha = 5\%$ avec un degré de liberté

$n = 1$, $t_{crit}(0,05; 1) = 12,71$. Par conséquent, un effet est dit significatif au risque de 5% si son $t_i > 12,71$; le tableau 42 (c) suivant donne le résultat de ce test.

Tableau 42 (c)

Coefficient de la variable X_i	variable effet	constante	A	B	C	AB	AC	BC
$t_i = \frac{ a_i }{S_i}$		1007,1729	4,0129	33,1677	-22,1161	41,2193	6,0387	-3,0129
		t0	t1	t2	t3	t12	t13	t23
		994,44401	3,9621	32,7485	21,83659	40,6983	5,96238	2,97482
Test		t0 > 12,71	t1 < 12,71	t2 > 12,71	t3 > 12,71	t1 > 12,71	t13 < 12,71	t23 < 12,71
Résultat		Significatif	Non significatif	Significatif	Significatif	Significatif	Non significatif	Non significatif

Tableau 42 (a), (b) et (c) : Test de STUDENT

D'après le test, les variables significatives sont

- La variable B
- La variable C
- L'interaction AB

Par conséquent le modèle en question s'écrit :

$$Y = 1007,1729 + 33,1677 B - 22,1161C + 41,2193 AB$$

Intervalle de confiance des effets significatifs (B, C et AB) au risque de 5%,

Les résultats sont présentés dans les tableaux suivants 43(a) 43 (b)

Tableau 43 (a)

Coefficient ak	B	C	AB
Estimateur de ak	33,1677	- 22,1161	41,2193
Borne inférieure $a_i - t(a, n)s_i = a_i - 12,71*1,0128$	20,2951	-34,9887	28,3467
Borne supérieure $a_i + t(a, n)s_i = a_i + 12,71*1,0128$	46,0403	-9,2435	54,0919

Intervalle de confiance des effets non significatifs (A, AC et BC) au risque de 5%,

Le résultat est présenté dans le tableau suivant

Tableau 43 (b)

Coefficient a_k	A	AC	BC
Estimateur de a_k	4,0129	6,0387	-3,0129
Borne inférieure $a_i - t(a, n)s_i = a_i - 12,71 \cdot 1,0128$	-8,8597	-6,8339	-15,8855
Borne supérieure $a_i + t(a, n)s_i = a_i + 12,71 \cdot 1,0128$	16,8855	18,9113	9,8597

Tableau 43 (a) et (b) : Intervalle de confiance

D'après ce tableau 43 (b), on remarque que le nombre zéro appartient dans les intervalles de confiance pour les effets non significatifs, cela veut dire que les coefficients ne sont pas significativement différent de 0 au risque de 5%.

V.2.3.4.5. Analyse de la variance / Validation du modèle linéaire : Test de Fischer-Snédecor

En considérant le test F, Pour $n = 8$ et $p = 3$, l'analyse de variance avec un modèle linéaire ne contenant que des coefficients significatifs B, C et AB est donnée dans le tableau 44 suivant.

Variation	Somme carrés	DDL	Carré moyen	F
Liaison	SCEL	3 - 1	$CML = \frac{SCEL}{3 - 1} = 3640,21086$	$F_{obs} = \frac{CML}{S^2} = 443,5387$
Résidus	SCER	8 - 3	$CMR = \frac{SCER}{8 - 3} = S^2 = 8,2072$	
Totale	STCE	8 - 1		

Tableau 44 : Test de FISCHER – SNÉDECOR

D'après la table de Fischer-Snédecor, pour $n_1 = 2$ et $n_2 = 5$, $F(\text{crit}) = 5,79$ et pour un risque de 5%. On a : $F_{\text{crit}} = 5,79$. Donc $(F_{\text{obs}} = 443,5387) > (F_{\text{crit}} = 5,79)$, il en résulte qu'on peut accepter l'hypothèse H_1 de linéarité du modèle. Cela est bien en accord avec le fait que tous les coefficients (B, C et AB) sont significatifs.

V.2.3.4.6. Conclusion

On observe une réduction progressive des teneurs en HCT dans le bioréacteur (de 407060,48 à 32973,61 ppm), cela signifie qu'il y a la biodégradation de ces composés. La constante de biodégradation K_M déterminée à partir de la modélisation de Lineweaver-Burk est de l'ordre de $8,3131 \text{ E}^{-1}$. Pour l'optimisation du procédé, le plan d'expérience nous permet de déterminer les conditions optimales pour le traitement des sols pollués en hydrocarbures. Nous avons trouvé un modèle de type $Y = 1007,1729 + 33,1677 B - 22,1161C + 41,2193 AB$. L'analyse des effets montre que la variable B, la variable C et l'interaction AB, c'est-à-dire, la quantité de BIOREP 22, la durée du traitement et l'interaction entre la quantité des pailles et/ ou sciure de bois utilisée par la quantité de BIOREP 22 ont une influence sur le modèle. A cet effet, la modification de la quantité des pailles et ou sciures de bois utilisé

engendre une interaction sur la quantité de BIOREP 22 et entraîne une diminution de la concentration des hydrocarbures en gardant les conditions sur les paramètres B et C. ainsi, la condition optimale sur A devient ; [2,2 ; 2,65], cette condition est nécessaire et suffisante pour obtenir une concentration < 550 mg/Kg en HCT.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Dans notre étude, nous avons cherché à mettre en œuvre un système de traitement des boues et /ou des sols pollués en hydrocarbures pour la société Fluid Event. La pollution des sols par les hydrocarbures est due à des déversements accidentels et/ou opérationnels. À Madagascar les opérations et les facteurs les plus recensés liés à la pollution des eaux et ou des sols sont trouvés dans les stations-service, dans les industries chimiques, dans les installations de transport, dans les raffineries, lors d'un traitement de surface mécanique et surtout dans les activités tertiaires.

C'est dans cette optique que le diagnostic en polluants organiques du type HCT et HAP d'une société travaillant sur des produits pétroliers à Madagascar et l'optimisation du procédé de traitement des boues et /ou des sols pollués par les hydrocarbures en utilisant la technique de biodégradation/bioventilation nous montrent que le système fonctionne bien. Les différentes observations dans lesquelles il y a réduction des concentrations des HAP et des HCT montrent aussi l'efficacité du traitement. Nous avons utilisé des outils mathématiques pour l'étude de la distribution des HAP dans les différentes zones.

Par ailleurs, ce travail nous a aidés à évaluer l'efficacité du traitement des sols pollués, le bio traitement par andain afin de réaliser une optimisation du procédé. Il faut dire que la réduction progressive de la teneur en HCT a été démontrée, Tous nos résultats semblent montrer non seulement qu'il y a bioremédiation à travers les sols mais aussi qu'il y a restauration de l'écosystème. Nous avons clairement démontré que le calcul de la constante K_M nous donne de résultat significatif.

Concernant l'outil mathématique des plans d'expérience, il semblerait que la biodégradation des HCT dans un temps suffisamment court en utilisant des faibles quantités des composants du traitement est possible. Un modèle linéaire a été obtenu et il faut définir un compromis entre la durée du traitement, la quantité des pailles et/ ou sciure de bois utilisée ainsi que la quantité de BIOREP 22.

Perspectives

Le traitement biologique des sols pollués par biodégradation-bioventilation fonctionne bien. Toutefois, il y a lieu de signaler qu'il existe d'autres technologies de traitement biologique disponible comme la phytoremédiation.

Les résultats obtenus concernant l'optimisation du procédé sont tributaires des facteurs significatifs du modèle.

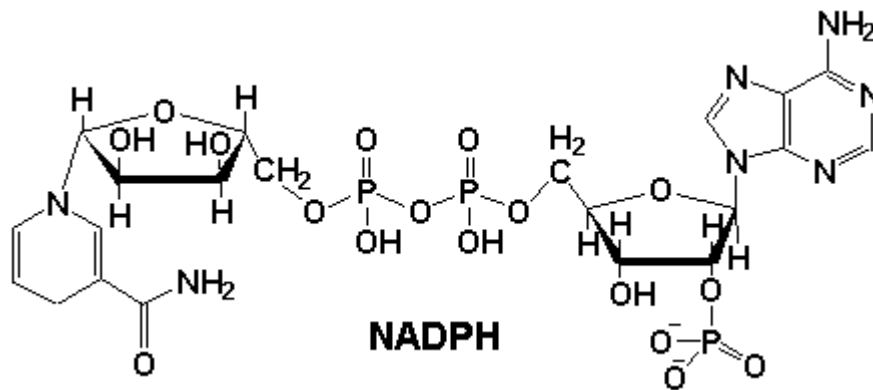
Malgré le fait que le modèle obtenu soit en accord avec un certain nombre de phénomènes expérimentalement et industriellement observés, nous sommes conscients de l'effort qu'il reste à faire pour que les modèles cinétiques captent de façon satisfaisante l'extraordinaire complexité du système caractérisé par le cycle de vie de microorganismes.

Pour être plus concret, un plan de recherche concernant le développement d'un système de bioremédiation avec la compréhension des activités des microcosmes agissant sur les HAP devrait être tenté, ainsi que la validation du modèle cinétique.

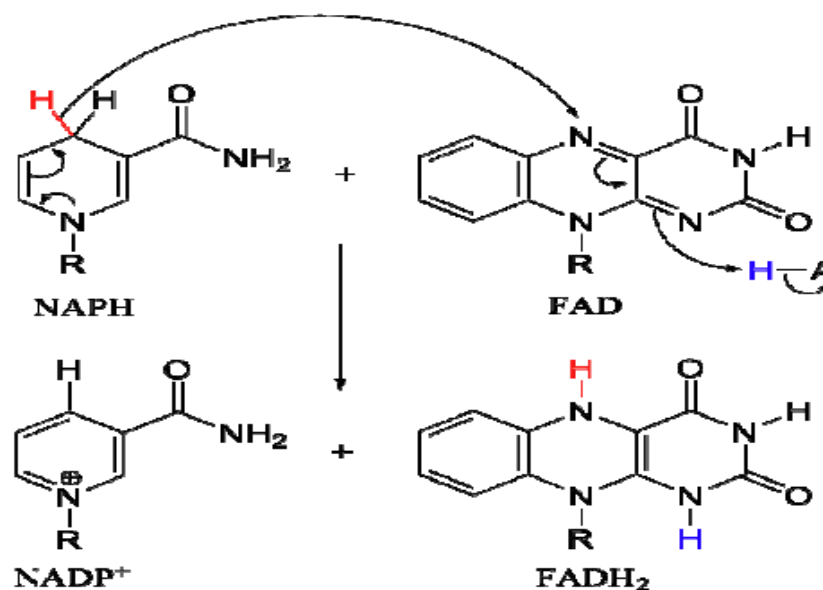
L'optimisation de notre type de bioréacteur est un problème complexe. Nous pensons qu'une bonne initialisation du problème ainsi qu'une définition adéquate des variables à optimiser confirmera l'expérience industrielle dans ce domaine.

ANNEXES

ANNEXE 1 : NADPH ; Nicotinamide adénine di nucléotide phosphate



La NADPH oxydase est un complexe enzymatique membranaire appartenant à la classe des oxydoréductases (enzymes de classe I). Cette enzyme catalyse la réaction d'oxydation du NADPH par le dioxygène (O_2), ce qui produit du $NADP^+$, du H^+ et de $l'O^{2-}$. Ces deux derniers réagissent pour former de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). L' H_2O_2 réagira avec un H^+ (proton) et un Cl^- (chlorure) pour donner du HOCl (acide hypochloreux) et une molécule d'eau. Ce complexe enzymatique permet donc la synthèse de ROS (Réactive Oxygen Species) mais conduit également à une activité des protéases augmentée. Chez l'Homme, il existe 7 variantes de la NADPH Oxydase (NOX) : NOX1, 2, 3, 4, 5 et DUOX 1 et 2, ces variantes ont toutes une fonction spécifique au sein de l'organisme (rôles physiologiques). Le **nicotinamide adénine di nucléotide phosphate** (NADP) est un coenzyme d'oxydoréduction. Il est très proche du nicotinamide adénine di nucléotide (NAD), dont il diffère par la présence d'un groupement phosphate sur le second carbone du β -D-ribofurannose du résidu adénosine. Sa forme réduite est désignée par NADPH ou NADPH₂ ou encore $NADPH+H^+$.



ANNEXE 2 : Extraits des résultats sur les concentrations des HAP dans le sol du site A et B. Teneur en 16 HAP de la liste US-EPA dans la zone A pendant la saison sèche

- Point de prélèvement : site A2 (bac produit brut T61 105)

Paramètres	Mai			Aout			Septembre		
	Profondeur			Profondeur			Profondeur		
	1 m	2m	3m	1 m	2m	3m	1 m	2m	3m
Naphtalène	10,89	5,72	1,43	10,59	5,82	1,46	0,13	0,05	0,02
Acénaphtylène	0,14	0,07	0,02	0	0	0	0,12	0,02	0,008
Acénaphène	0,21	0,11	0,03	0,11	0,06	0,02	10,7	2,56	0,58
Fluorène	23,14	12,15	3,04	22,81	12,55	3,14	11,38	2,89	0,9
Phénanthrène	12,99	6,82	1,70	12,19	6,70	1,68	42,07	11,78	1,025
Anthracène	14,04	7,37	1,84	14,94	8,22	2,05	23,89	5,23	0,87
Fluoranthène	47,11	24,73	6,18	46,89	25,79	6,45	85,36	24,65	1,89
Pyrène	40,84	21,44	5,36	40,42	22,23	5,56	68,34	17,25	2,03
Benzo[a]anthracène	13,95	7,32	1,83	13,25	7,29	1,82	63,02	15,43	1,56
Chrysène	27,17	14,26	3,57	26,55	14,60	3,65	59,81	12,12	0,85
Benzo[b]fluoranthène	17,31	9,09	2,27	16,21	8,92	2,23	54,96	9,36	0,12
Benzo[k]fluoranthène	54,94	28,84	7,21	54,12	29,77	7,44	52,15	9,23	0,06
Benzo[a] pyrène	48,52	25,47	6,37	48,22	26,52	6,63	59,75	10,25	0,11
Dibenzo [a, h] anthracène	9,14	4,80	1,20	8,1	4,46	1,11	14,59	3,26	0,87
Indéno[1,2,3-c,d]pyrène	10,26	5,39	1,35	10,56	5,81	1,45	22,01	4,25	0,54
Benzo[g,h,i] Pérylène	4,91	2,58	0,64	4,47	2,61	0,65	42,35	10,26	0,92
Σ Conc. HAP	335,5	176,16	44,04	329,7	181,34	45,33	610,6	138,59	12,35
	1 m			2 m			3 m		
	335,5	329,7	610,6	176,16	181,34	138,59	44,04	45,33	12,35
	425,266667 ± 131,071846			165,363333 ± 16,493505			33,9066667 ± 13,2519602		

- Point de prélèvement : site A3 (Face de l'incinérateur)

Paramètres	Mai			Aout			Septembre		
	Profondeur			Profondeur			Profondeur		
	1 m	2m	3m	1 m	2m	3m	1 m	2m	3m
Naphtalène	2,58	1,42	0,35	2,58	1,37	0,34	11	5,5	1,38
Acénaphthylène	0,12	0,07	0	0	0	0	0,24	0,12	0,03
Acénaphène	0,09	0,05	0	0	0	0	0,11	0,055	0,01
Fluorène	11,58	6,37	1,59	12,58	6,67	1,67	23	11,5	2,88
Phénanthrène	10,15	5,58	1,40	9,15	4,85	1,21	12,25	6,125	1,53
Anthracène	12,58	6,92	1,73	12,15	6,44	1,61	15,22	7,61	1,90
Fluoranthène	17,41	9,58	2,39	17,22	9,13	2,28	47,23	23,62	5,90
Pyrène	10,08	5,54	1,39	9,58	5,08	1,27	40,4	20,2	5,05
Benzo[a]anthracène	3,51	1,93	0,48	3,71	1,97	0,49	13,71	6,86	1,71
Chrysène	5,46	3,00	0,75	5,66	3,00	0,75	26,95	13,475	3,37
Benzo[b]fluoranthène	2,94	1,62	0,40	2,54	1,35	0,34	16,14	8,07	2,02
Benzo[k]fluoranthène	5,19	2,85	0,71	4,89	2,59	0,65	55,78	27,89	6,97
Benzo[a]pyrène	4,36	2,40	0,60	3,56	1,89	0,47	49,56	24,78	6,20
Dibenzo [a, h] anthracène	2,98	1,64	0,41	2,61	1,38	0,35	9,5	4,75	1,19
Indéno[1,2,3-c,d]pyrène	1,24	0,68	0,17	0,94	0,50	0,12	12,5	6,25	1,56
Benzo[g,h,i] Pérylène	1,92	1,06	0,26	1,12	0,59	0,15	5,27	2,635	0,66
Σ Conc. HAP	92,19	50,704	12,66	88,29	46,79	11,70	338,8	169,43	42,36
	1 m			2 m			3 m		
	92,19	88,29	338,8	50,704	46,79	169,43	12,66	11,70	42,36
	173,093333 ± 101,483125			88,9746667 ± 49,28			22,24 ± 12,323856		

- Point de prélèvement : site A4 (face centrale radioactive)

Paramètres	Mai			Aout			Septembre		
	Profondeur			Profondeur			Profondeur		
	1 m	2m	3m	1 m	2m	3m	1 m	2m	3m
Naphtalène	6,21	3,33	0,83	5,87	3,05	0,76	6,2	3,22	0,81
Acénaphthylène	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Acénaphène	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fluorène	10,11	5,43	1,36	9,94	5,17	1,29	12,9	6,71	1,68
Phénanthrène	6,62	3,55	0,89	6,09	3,17	0,79	6,12	3,18	0,80
Anthracène	16,95	9,10	2,28	16,54	8,60	2,15	17,15	8,92	2,23
Fluoranthène	21,82	11,72	2,93	21,25	11,05	2,76	21,1	10,97	2,74
Pyrène	14,01	7,52	1,88	13,58	7,06	1,77	14,1	7,33	1,83
Benzo[a]anthracène	3,33	1,79	0,45	3,23	1,68	0,42	3,98	2,07	0,52
Chrysène	8,57	4,60	1,15	8,5	4,42	1,11	9,66	5,02	1,26
Benzo[b]fluoranthène	5,65	3,03	0,76	5,64	2,93	0,73	6,23	3,24	0,81
Benzo[k]fluoranthène	5,41	2,91	0,73	5,14	2,67	0,67	5,25	2,73	0,68
Benzo[a] pyrène	4,06	2,18	0,55	4,65	2,42	0,60	5,14	2,67	0,67
Dibenzo [a, h] anthracène	1,1	0,59	0,15	0,85	0,44	0,11	1,01	0,53	0,13
Indéno[1,2,3-c,d]pyrène	0,51	0,27	0,07	0,25	0,13	0,03	0,47	0,24	0,06
Benzo[g,h,i] Pérylène	1,88	1,01	0,25	1,79	0,93	0,23	2,01	1,05	0,26
Σ Conc. HAP	106,2	57,05	14,26	103,32	53,73	13,43	111,32	57,89	14,47
	1 m			2 m			3 m		
	106,2	103,32	111,32	57,05	53,73	57,89	14,26	13,43	14,47
	106,946667 ± 2,865			56,2233333 ± 1,555453			14,0533333 ± 0,388863		

- Point de prélèvement : site A5 (face du bac T 610 08 et T 610 06)

Paramètres	Mai			Aout			Septembre		
	Profondeur			Profondeur			Profondeur		
	1 m	2m	3m	1 m	2m	3m	1 m	2m	3m
Naphtalène	5,87	3,08	0,77	5,48	2,74	0,69	5,9	3,19	0,80
Acénaphtylène	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Acénaphène	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fluorène	12,78	6,70	1,67	12,69	6,345	1,59	13,25	7,16	1,79
Phénanthrène	8,1	4,24	1,06	7,84	3,92	0,98	9,12	4,92	1,23
Anthracène	10,84	5,68	1,42	10,54	5,27	1,32	11,25	6,08	1,52
Fluoranthène	15,12	7,92	1,98	16,84	8,42	2,11	17,12	9,24	2,31
Pyrène	8,98	4,71	1,18	8,65	4,325	1,08	9,87	5,33	1,33
Benzo[a]anthracène	3,65	1,91	0,48	3,41	1,705	0,43	3,56	1,92	0,48
Chrysène	5,24	2,75	0,69	5,12	2,56	0,64	5,36	2,89	0,72
Benzo[b]fluoranthène	2,12	1,11	0,28	1,94	0,97	0,24	2,94	1,59	0,40
Benzo[k]fluoranthène	4,58	2,40	0,60	4,55	2,28	0,57	5,25	2,84	0,71
Benzo[a] pyrène	3,17	1,66	0,42	3,1	1,55	0,39	3,48	1,88	0,47
Dibenzo [a, h] anthracène	2,87	1,50	0,38	2,24	1,12	0,28	2,51	1,36	0,34
Indéno[1,2,3-c,d]pyrène	1,11	0,58	0,15	0,94	0,47	0,12	1,02	0,55	0,14
Benzo[g,h,i] Pérylène	1,25	0,66	0,16	1,23	0,615	0,15	1,56	0,84	0,21
Σ Conc. HAP	85,68	44,90	11,22	84,57	42,285	10,57	92,19	49,78	12,45
	1 m			2 m			3 m		
	85,68	84,57	92,19	44,90	42,285	49,78	11,22	10,57	12,45
	87,48 ± 2,910851			45,655 ± 2,68991			11,4133333 ± 0,67418679		

Teneur en 16 HAP de la liste US-EPA dans la zone A pendant la saison humide

- Point de prélèvement : site A2 (bac produit brut T61 105)

Paramètres	Juillet			Décembre		
	Profondeur			Profondeur		
	1 m	2m	3m	1 m	2m	3m
Naphtalène	10,01	6,5065	4,23	12,12	9,09	5,91
Acénaphthylène	0,05	0,0325	0,02	1,12	0,84	0,55
Acénaphène	0,12	0,078	0,05	1,24	0,93	0,60
Fluorène	22,75	14,7875	9,61	23,85	17,89	11,63
Phénanthrène	11,87	7,7155	5,02	12,2	9,15	5,95
Anthracène	13,54	8,801	5,72	13,99	10,49	6,82
Fluoranthène	46,98	30,537	19,85	47,36	35,52	23,09
Pyrène	39,99	25,9935	16,90	40,65	30,49	19,82
Benzo[a]anthracène	13,02	8,463	5,50	13,95	10,46	6,80
Chrysène	26,84	17,446	11,34	27,54	20,66	13,43
Benzo[b]fluoranthène	16,87	10,9655	7,13	17,51	13,13	8,54
Benzo[k]fluoranthène	54,14	35,191	22,87	55,21	41,41	26,91
Benzo[a]pyrène	47,68	30,992	20,14	48,36	36,27	23,58
Dibenzo [a, h] anthracène	8,15	5,2975	3,44	8,94	6,71	4,36
Indéno[1,2,3-c,d]pyrène	9,88	6,422	4,17	10,51	7,61	4,95
Benzo[g,h,i] Pérylène	4,05	2,6325	1,71	4,69	3,52	2,29
Σ Conc. HAP	325,94	211,861	137,71	339,24	254,17	165,23
	1m		2m		3m	
	325,94	339,24	211,861	254,17	137,71	165,23
	332,59± 50,7490537		233,0155±29,916980		151,465±19,4666497	

- Point de prélèvement : site A3 (Face de l'incinérateur)

Paramètres	Juillet			Décembre		
	Profondeur			Profondeur		
	1 m	2m	3m	1 m	2m	3m
Naphtalène	2,12	1,38	0,90	2,55	1,91	1,24
Acénaphthylène	0,31	0,20	0,13	0,45	0,34	0,22
Acénaphthène	0,01	0,01	0	0,13	0,10	0,06
Fluorène	10,12	6,58	4,28	10,25	7,69	5,00
Phénanthrène	9,25	6,01	3,91	9,56	7,17	4,66
Anthracène	11,85	7,70	5,01	12,45	9,34	6,07
Fluoranthène	16,23	10,55	6,86	16,58	12,44	8,08
Pyrène	9,81	6,38	4,14	10	7,50	4,88
Benzo[a]anthracène	3,25	2,11	1,37	3,73	2,80	1,82
Chrysène	5,17	3,36	2,18	5,25	3,94	2,56
Benzo[b]fluoranthène	2,51	1,63	1,06	2,64	1,98	1,29
Benzo[k]fluoranthène	4,47	2,91	1,89	5,02	3,77	2,45
Benzo[a] pyrène	4	2,60	1,69	4,25	3,19	2,07
Dibenzo [a, h] anthracène	2,17	1,41	0,92	2,25	1,69	1,10
Indéno[1,2,3-c,d]pyrène	0,91	0,59	0,38	1,02	0,77	0,50
Benzo[g,h,i] Pérylène	1,25	0,81	0,53	1,34	1,01	0,65
Σ Conc. HAP	83,43	54,23	35,25	87,47	65,60	42,64
	1m		2m		3m	
	83,43	87,47	54,23	65,60	35,25	42,64
	85,45 ± 2,02		59,915 ± 5,685		38,945 ± 3,695	

- Point de prélèvement : site A4 (face centrale radioactive)

Paramètres	Juillet			Décembre		
	Profondeur			Profondeur		
	1 m	2m	3m	1 m	2m	3m
Naphtalène	5,1	3,315	2,15	6,21	4,66	3,03
Acénaphthylène	0	0	0	0,13	0,10	0
Acénaphène	0	0	0	0,05	0,04	0
Fluorène	9,84	6,396	4,16	10,53	7,90	5,13
Phénanthrène	5,2	3,38	2,20	5,97	4,48	2,91
Anthracène	16,01	10,4065	6,76	16,93	12,70	8,25
Fluoranthène	20,53	13,3445	8,67	21,25	15,94	10,36
Pyrène	13,81	8,9765	5,83	14,85	11,14	7,24
Benzo[a]anthracène	2,72	1,768	1,15	3,45	2,59	1,68
Chrysène	8,27	5,3755	3,49	9,54	7,16	4,65
Benzo[b]fluoranthène	5,87	3,8155	2,48	5,24	3,93	2,55
Benzo[k]fluoranthène	4,49	2,9185	1,90	5,57	4,18	2,72
Benzo[a] pyrène	3,67	2,3855	1,55	4,36	3,27	2,13
Dibenzo [a, h] anthracène	0,9	0,585	0,38	1,58	1,19	0,77
Indéno[1,2,3-c,d]pyrène	0,12	0,078	0,05	0,24	0,18	0,12
Benzo[g,h,i] Pérylène	1,53	0,9945	0,65	2,15	1,61	1,05
Σ Conc. HAP	98,06	63,739	41,43	108,05	81,04	52,67
	1m		2m		3m	
	98,06	108,05	63,739	81,04	41,43	52,67
	103,055 ± 4,995		72,3895 ± 8,6505		47,05 ± 5,62	

- Point de prélèvement : site A5 (face du bac T 610 08 et T 610 06)

Paramètres	Juillet			Décembre		
	Profondeur			Profondeur		
	1 m	2m	3m	1 m	2m	3m
Naphtalène	5,21	3,91	2,54	4,43	2,88	1,87
Acénaphthylène	0,11	0,08	0	0	0	0
Acénaphthène	0,09	0,07	0	0	0	0
Fluorène	12,53	9,40	6,11	11,94	7,76	5,04
Phénanthrène	8,15	6,11	3,97	7,88	5,12	3,33
Anthracène	10,54	7,91	5,14	9,91	6,44	4,19
Fluoranthène	15,23	11,42	7,42	14,44	9,39	6,10
Pyrène	9,13	6,85	4,45	8,02	5,21	3,39
Benzo[a]anthracène	3,45	2,59	1,68	2,9	1,89	1,23
Chrysène	5,48	4,11	2,67	4,85	3,15	2,05
Benzo[b]fluoranthène	2,56	1,92	1,25	1,87	1,22	0,79
Benzo[k]fluoranthène	4,69	3,52	2,29	3,91	2,54	1,65
Benzo[a] pyrène	3,56	2,67	1,74	2,91	1,89	1,23
Dibenzo [a, h] anthracène	3,25	2,44	1,58	2,1	1,37	0,89
Indéno[1,2,3-c,d]pyrène	1,15	0,86	0,56	0,93	0,60	0,39
Benzo[g,h,i] Pérylène	1,23	0,92	0,60	0,59	0,38	0,25
Σ Conc. HAP	86,36	64,77	42,10	76,68	49,84	32,40
	1m		2m		3m	
	86,36	76,68	64,77	49,84	42,10	32,40
	81,52 \pm 4,84		57,305 \pm 7,465		37,25 \pm 4,85	

ANNEXE 3 : Programme XLSTAT sur la Distribution des HAP par familles (nombre de cycles) dans la zone A et B à 1m de profondeur pendant la saison sèche

Sites \ HAP	HAP 2 Cycles	HAP 3 Cycles	HAP 4 Cycles	HAP 5 Cycles	HAP 6 Cycles
A 2	7,20	62,91	177,57	146,0	31,52
A 3	5,38	39,74	66,97	53,3	7,66
A 4	6,09	34,14	47,70	16,71	2,3
A 5	5,75	32,13	34,3	12,91	2,37
B 1	5,45	56,46	152,61	119,30	19,78
B 2	1,89	29,35	50,10	34,65	4,91
B 3	3,57	25,09	37,97	11,44	1,23
B 4	4,16	26,31	26,64	7,4	0,97

XLSTAT 2013.4.07 - Analyse en Composantes Principales (ACP) - le 27/11/2014 à 14:14:12

Tableau observations/variables : Classeur = 1.xlsx / Feuille = Feuil1 / Plage = Feuil1!\$B\$1:\$F\$9 / 8 lignes et 5 colonnes

Libellés des observations : Classeur = 1.xlsx / Feuille = Feuil1 / Plage = Feuil1!\$A\$1:\$A\$9 / 8 lignes et 1 colonne

Type d'ACP : Pearson (n)

Type de biplot : Biplot de distance / Coefficient = Automatique

Statistiques descriptives :

Variable	Observations	Obs. avec données manquantes	Obs. sans données manquantes	Minimum	Maximum	Moyenne	Ecart-type
HAP à 2 Cycles	8	0	8	1,890	7,200	4,936	1,662
HAP à 3 Cycles	8	0	8	25,090	62,910	38,266	14,098
HAP à 4 Cycles	8	0	8	26,640	177,570	74,233	57,738
HAP à 5 Cycles	8	0	8	7,400	146,000	50,214	53,519
HAP à 6 Cycles	8	0	8	0,970	31,520	8,843	11,054

Matrice de corrélation (Pearson (n)) :

Variables	HAP à 2 Cycles	HAP à 3 Cycles	HAP à 4 Cycles	HAP à 5 Cycles	HAP à 6 Cycles
HAP à 2 Cycles	1	0,674	0,548	0,511	0,561
HAP à 3 Cycles	0,674	1	0,979	0,975	0,965
HAP à 4 Cycles	0,548	0,979	1	0,993	0,982
HAP à 5 Cycles	0,511	0,975	0,993	1	0,985
HAP à 6 Cycles	0,561	0,965	0,982	0,985	1

Les valeurs en gras sont différentes de 0 à un niveau de signification $\alpha=0,05$

Test de sphéricité de Bartlett :

Khi ² (Valeur observée)	63,018
Khi ² (Valeur critique)	18,307
DDL	10
p-value	< 0,0001
alpha	0,05

Interprétation du test :

H₀ : Il n'y a pas de corrélation significativement différente de 0 entre les variables.

H_a : Au moins l'une des corrélations entre les variables est significativement différente de 0.

Etant donné que la p-value calculée est inférieure au niveau de signification $\alpha=0,05$, on doit rejeter l'hypothèse nulle H₀, et retenir l'hypothèse alternative H_a.

Le risque de rejeter l'hypothèse nulle H₀ alors qu'elle est vraie est inférieur à 0,01%.

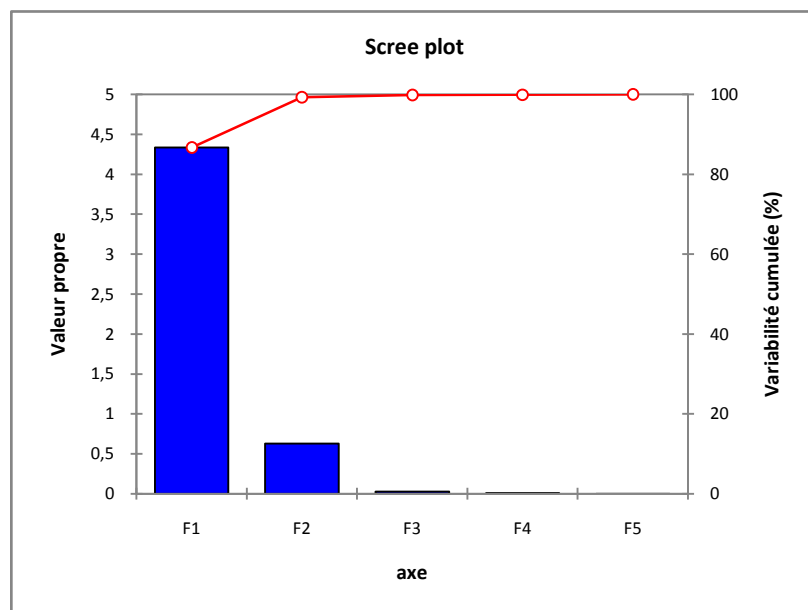
Mesure de précision de l'échantillonnage de Kaiser-Meyer-Olkin :

HAP à 2 Cycles	0,376
HAP à 3 Cycles	0,610
HAP à 4 Cycles	0,961
HAP à 5 Cycles	0,590
HAP à 6 Cycles	0,665
KMO	0,632

Analyse en Composantes Principales :

Valeurs propres :

	F1	F2	F3	F4	F5
Valeur propre	4,334	0,629	0,028	0,008	0,001
Variabilité (%)	86,683	12,584	0,550	0,154	0,029
% cumulé	86,683	99,268	99,818	99,971	100,000



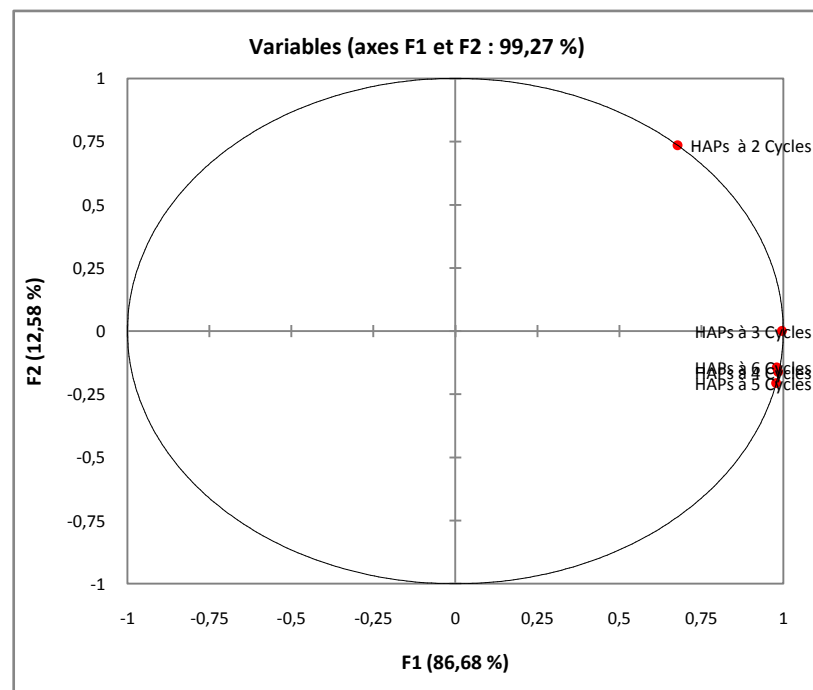
	F1	F2	F3	F4	F5
HAP à 2 Cycles	0,325	0,927	0,076	0,071	0,155
HAP à 3 Cycles	0,478	0,001	-0,518	-0,437	-0,558
HAP à 4 Cycles	0,472	-0,203	-0,207	0,830	-0,054
HAP à 5 Cycles	0,470	-0,259	-0,134	-0,314	0,772
HAP à 6 Cycles	0,471	-0,180	0,815	-0,126	-0,256

Coordonnées des variables :

	F1	F2	F3	F4	F5
HAP à 2 Cycles	0,678	0,735	0,013	0,006	0,006
HAP à 3 Cycles	0,995	0,001	-0,086	-0,038	-0,021
HAP à 4 Cycles	0,984	-0,161	-0,034	0,073	-0,002
HAP à 5 Cycles	0,978	-0,205	-0,022	-0,028	0,029
HAP à 6 Cycles	0,980	-0,143	0,135	-0,011	-0,010

Corrélations entre les variables et les facteurs :

	F1	F2	F3	F4	F5
HAP à 2 Cycles	0,678	0,735	0,013	0,006	0,006
HAP à 3 Cycles	0,995	0,001	-0,086	-0,038	-0,021
HAP à 4 Cycles	0,984	-0,161	-0,034	0,073	-0,002
HAP à 5 Cycles	0,978	-0,205	-0,022	-0,028	0,029
HAP à 6 Cycles	0,980	-0,143	0,135	-0,011	-0,010



Contributions des variables (%) :

	F1	F2	F3	F4	F5
HAP à 2 Cycles	10,592	85,933	0,581	0,504	2,390
HAP à 3 Cycles	22,858	0,000	26,876	19,111	31,155
HAP à 4 Cycles	22,322	4,140	4,283	68,963	0,292
HAP à 5 Cycles	22,053	6,685	1,803	9,846	59,613
HAP à 6 Cycles	22,175	3,243	66,456	1,575	6,551

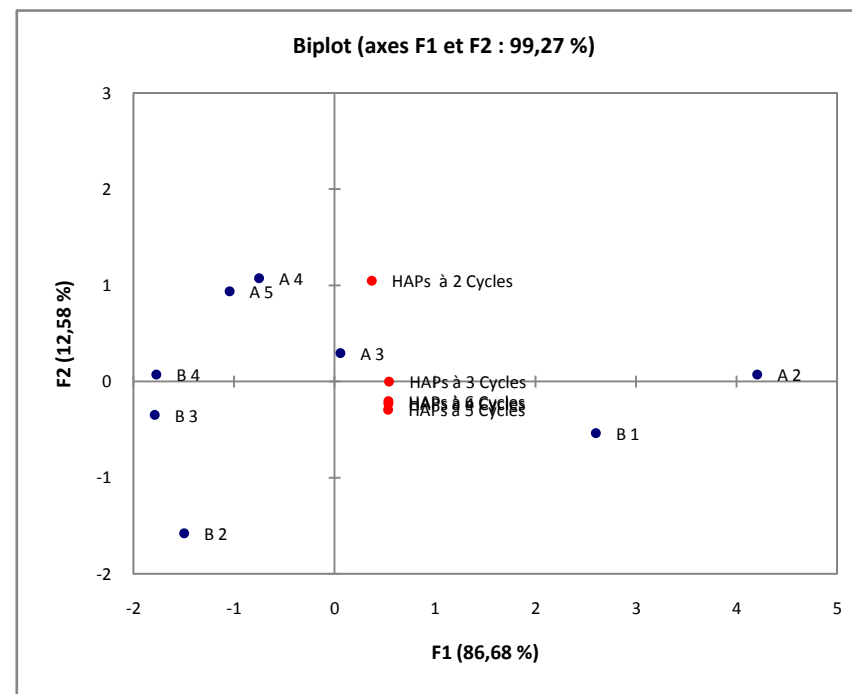
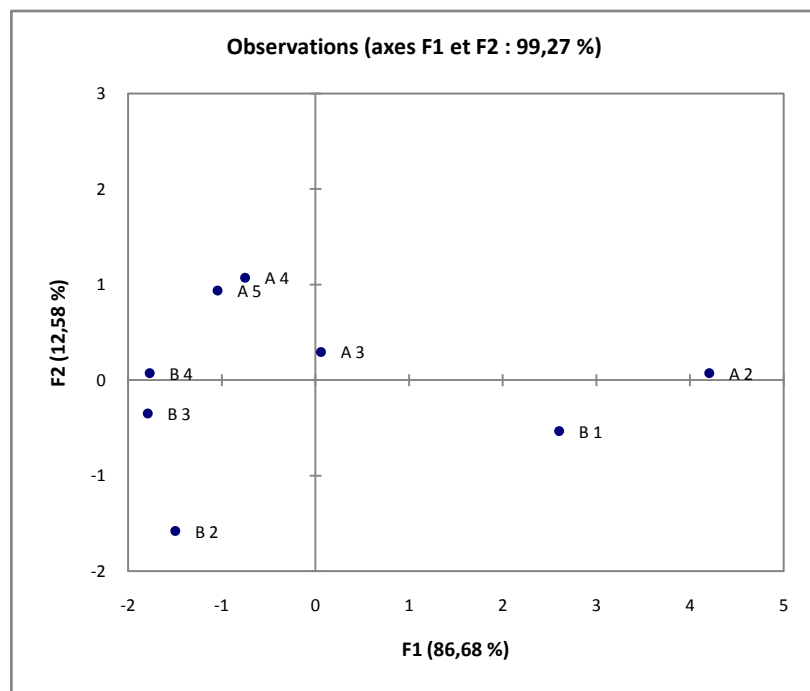
Cosinus carrés des variables :

	F1	F2	F3	F4	F5
HAP à 2 Cycles	0,459	0,541	0,000	0,000	0,000
HAP à 3 Cycles	0,991	0,000	0,007	0,001	0,000
HAP à 4 Cycles	0,967	0,026	0,001	0,005	0,000
HAP à 5 Cycles	0,956	0,042	0,000	0,001	0,001
HAP à 6 Cycles	0,961	0,020	0,018	0,000	0,000

Les valeurs en gras correspondent pour chaque variable au facteur pour lequel le cosinus carré est le plus grand

Coordonnées des observations :

Observation	F1	F2	F3	F4	F5
A 2	4,203	0,074	0,277	0,000	-0,005
A 3	0,058	0,297	-0,110	-0,145	0,066
A 4	-0,752	1,075	-0,105	0,071	-0,039
A 5	-1,046	0,940	0,024	-0,061	-0,035
B 1	2,599	-0,534	-0,313	0,060	-0,003
B 2	-1,497	-1,578	0,025	-0,069	-0,044
B 3	-1,791	-0,347	0,094	0,152	0,049
B 4	-1,772	0,073	0,109	-0,007	0,011



Contributions des observations (%) :

	F1	F2	F3	F4	F5
A 2	50,940	0,108	34,916	0,000	0,243
A 3	0,010	1,750	5,484	34,327	37,747
A 4	1,632	22,940	5,054	8,190	13,120
A 5	3,156	17,572	0,261	6,062	10,366
B 1	19,481	5,671	44,644	5,802	0,058
B 2	6,466	49,463	0,291	7,835	16,958
B 3	9,255	2,389	3,998	37,705	20,456
B 4	9,061	0,107	5,352	0,080	1,052

Cosinus carrés des observations :

	F1	F2	F3	F4	F5
A 2	0,995	0,000	0,004	0,000	0,000
A 3	0,026	0,683	0,094	0,164	0,034
A 4	0,326	0,664	0,006	0,003	0,001
A 5	0,551	0,446	0,000	0,002	0,001
B 1	0,946	0,040	0,014	0,000	0,000
B 2	0,473	0,525	0,000	0,001	0,000
B 3	0,954	0,036	0,003	0,007	0,001
B 4	0,995	0,002	0,004	0,000	0,000

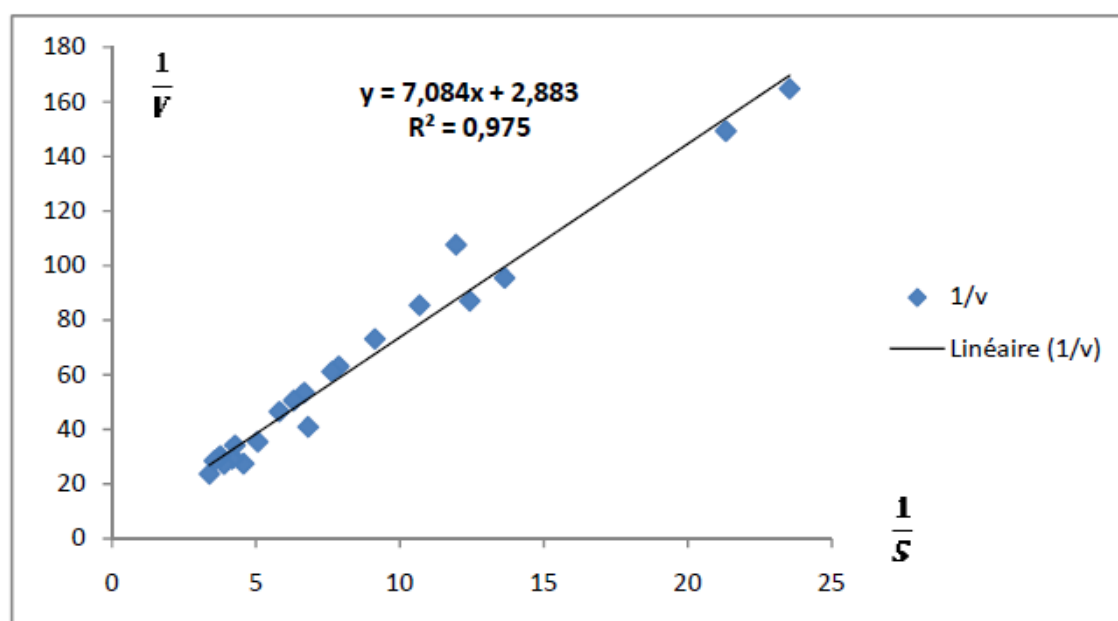
Les valeurs en gras correspondent pour chaque observation au facteur pour lequel le cosinus carré est le plus grand

ANNEXE 4 : Estimation de la constante de vitesse K_M

Le tableau suivant présente les différentes valeurs de concentration des hydrocarbures en fonction du temps

t (j)	0	8	15	22	29	36
S (mg/Kg)	47060,48	45060,48	44853,16	43610,29	43275,38	43123,52
P (mg/Kg)	0	0,0424985	0,0469039	0,07331396	0,08043054	0,08365746
t (j)	45	53	61	69	77	83
S (mg/Kg)	42654,33	41907,68	41086,15	40901,57	40154,02	40013,74
P (mg/Kg)	0,09362739	0,10949315	0,12695004	0,13087223	0,14675711	0,14973795
t (j)	91	99	107	114	120	128
S (mg/Kg)	39612,35	38968,04	37765,82	36768,17	36043,62	35932,08
P (mg/Kg)	0,15826719	0,1719583	0,19750457	0,21870389	0,23410003	0,23647018
t (j)	142	149	157	165	173	180
S (mg/Kg)	34981,95	34572,46	34349,63	33853,07	33160,19	32973,61
P (mg/Kg)	0,25665973	0,26536108	0,27009606	0,28064758	0,29537077	0,29933545
1/S	23,53024	21,3201892	13,6399677	12,4330876	11,9535073	10,680635
1/v	164,71168	149,241324	95,4797736	87,0316134	107,581565	85,4450802
1/S	9,13299177	7,87711425	7,64104038	6,81397995	6,67833353	6,31842892
1/v	73,0639342	63,016914	61,128323	40,8838797	53,4266682	50,5474314
1/S	5,81536348	5,06317391	4,5723924	4,27167814	4,22886309	4,16658374
1/v	46,5229078	35,4422174	27,4343544	34,1734251	29,6020416	29,1660862
1/S	3,89620922	3,76845008	3,70238654	3,56318763	3,38557541	
1/v	27,2734646	30,1476007	29,6190924	28,5055011	23,6990279	

Modélisation graphique de l'équation de Lineweaver – Burke : $\frac{1}{v} = f\left(\frac{1}{[S]}\right)$



ANNEXE5 : Table de la loi de Student – test t

	Seuil de risque α (bilatéral)													
DDL	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,001
1	0,1584	0,3249	0,5095	0,7265	1	1,3764	1,9626	3,0777	6,3137	12,706	31,821	63,656	127,32	636,58
2	0,1421	0,2887	0,4447	0,6172	0,8165	1,0607	1,3862	1,8856	2,92	4,3027	6,9645	9,925	14,089	31,6
3	0,1366	0,2767	0,4242	0,5844	0,7649	0,9785	1,2498	1,6377	2,3534	3,1824	4,5407	5,8408	7,4532	12,924
4	0,1338	0,2707	0,4142	0,5686	0,7407	0,941	1,1896	1,5332	2,1318	2,7765	3,7469	4,6041	5,5975	8,6101
5	0,1322	0,2672	0,4082	0,5594	0,7267	0,9195	1,1558	1,4759	2,015	2,5706	3,3649	4,0321	4,7733	6,8685
6	0,1311	0,2648	0,4043	0,5534	0,7176	0,9057	1,1342	1,4398	1,9432	2,4469	3,1427	3,7074	4,3168	5,9587
7	0,1303	0,2632	0,4015	0,5491	0,7111	0,896	1,1192	1,4149	1,8946	2,3646	2,9979	3,4995	4,0294	5,4081
8	0,1297	0,2619	0,3995	0,5459	0,7064	0,8889	1,1081	1,3968	1,8595	2,306	2,8965	3,3554	3,8325	5,0414
9	0,1293	0,261	0,3979	0,5435	0,7027	0,8834	1,0997	1,383	1,8331	2,2622	2,8214	3,2498	3,6896	4,7809
10	0,1289	0,2602	0,3966	0,5415	0,6998	0,8791	1,0931	1,3722	1,8125	2,2281	2,7638	3,1693	3,5814	4,5868
11	0,1286	0,2596	0,3956	0,5399	0,6974	0,8755	1,0877	1,3634	1,7959	2,201	2,7181	3,1058	3,4966	4,4369
12	0,1283	0,259	0,3947	0,5386	0,6955	0,8726	1,0832	1,3562	1,7823	2,1788	2,681	3,0545	3,4284	4,3178
13	0,1281	0,2586	0,394	0,5375	0,6938	0,8702	1,0795	1,3502	1,7709	2,1604	2,6503	3,0123	3,3725	4,2209
14	0,128	0,2582	0,3933	0,5366	0,6924	0,8681	1,0763	1,345	1,7613	2,1448	2,6245	2,9768	3,3257	4,1403
15	0,1278	0,2579	0,3928	0,5357	0,6912	0,8662	1,0735	1,3406	1,7531	2,1315	2,6025	2,9467	3,286	4,0728
16	0,1277	0,2576	0,3923	0,535	0,6901	0,8647	1,0711	1,3368	1,7459	2,1199	2,5835	2,9208	3,252	4,0149
17	0,1276	0,2573	0,3919	0,5344	0,6892	0,8633	1,069	1,3334	1,7396	2,1098	2,5669	2,8982	3,2224	3,9651
18	0,1274	0,2571	0,3915	0,5338	0,6884	0,862	1,0672	1,3304	1,7341	2,1009	2,5524	2,8784	3,1966	3,9217
19	0,1274	0,2569	0,3912	0,5333	0,6876	0,861	1,0655	1,3277	1,7291	2,093	2,5395	2,8609	3,1737	3,8833
20	0,1273	0,2567	0,3909	0,5329	0,687	0,86	1,064	1,3253	1,7247	2,086	2,528	2,8453	3,1534	3,8496
21	0,1272	0,2566	0,3906	0,5325	0,6864	0,8591	1,0627	1,3232	1,7207	2,0796	2,5176	2,8314	3,1352	3,8193
22	0,1271	0,2564	0,3904	0,5321	0,6858	0,8583	1,0614	1,3212	1,7171	2,0739	2,5083	2,8188	3,1188	3,7922
23	0,1271	0,2563	0,3902	0,5317	0,6853	0,8575	1,0603	1,3195	1,7139	2,0687	2,4999	2,8073	3,104	3,7676
24	0,127	0,2562	0,39	0,5314	0,6848	0,8569	1,0593	1,3178	1,7109	2,0639	2,4922	2,797	3,0905	3,7454
25	0,1269	0,2561	0,3898	0,5312	0,6844	0,8562	1,0584	1,3163	1,7081	2,0595	2,4851	2,7874	3,0782	3,7251
26	0,1269	0,256	0,3896	0,5309	0,684	0,8557	1,0575	1,315	1,7056	2,0555	2,4786	2,7787	3,0669	3,7067
27	0,1268	0,2559	0,3894	0,5306	0,6837	0,8551	1,0567	1,3137	1,7033	2,0518	2,4727	2,7707	3,0565	3,6895
28	0,1268	0,2558	0,3893	0,5304	0,6834	0,8546	1,056	1,3125	1,7011	2,0484	2,4671	2,7633	3,047	3,6739
29	0,1268	0,2557	0,3892	0,5302	0,683	0,8542	1,0553	1,3114	1,6991	2,0452	2,462	2,7564	3,038	3,6595
30	0,1267	0,2556	0,389	0,53	0,6828	0,8538	1,0547	1,3104	1,6973	2,0423	2,4573	2,75	3,0298	3,646
31	0,1267	0,2555	0,3889	0,5298	0,6825	0,8534	1,0541	1,3095	1,6955	2,0395	2,4528	2,744	3,0221	3,6335
32	0,1267	0,2555	0,3888	0,5297	0,6822	0,853	1,0535	1,3086	1,6939	2,0369	2,4487	2,7385	3,0149	3,6218
33	0,1266	0,2554	0,3887	0,5295	0,682	0,8526	1,053	1,3077	1,6924	2,0345	2,4448	2,7333	3,0082	3,6109
34	0,1266	0,2553	0,3886	0,5294	0,6818	0,8523	1,0525	1,307	1,6909	2,0322	2,4411	2,7284	3,002	3,6007
35	0,1266	0,2553	0,3885	0,5292	0,6816	0,852	1,052	1,3062	1,6896	2,0301	2,4377	2,7238	2,9961	3,5911
36	0,1266	0,2552	0,3884	0,5291	0,6814	0,8517	1,0516	1,3055	1,6883	2,0281	2,4345	2,7195	2,9905	3,5821
37	0,1265	0,2552	0,3883	0,5289	0,6812	0,8514	1,0512	1,3049	1,6871	2,0262	2,4314	2,7154	2,9853	3,5737
38	0,1265	0,2551	0,3882	0,5288	0,681	0,8512	1,0508	1,3042	1,686	2,0244	2,4286	2,7116	2,9803	3,5657
39	0,1265	0,2551	0,3882	0,5287	0,6808	0,8509	1,0504	1,3036	1,6849	2,0227	2,4258	2,7079	2,9756	3,5581
40	0,1265	0,255	0,3881	0,5286	0,6807	0,8507	1,05	1,3031	1,6839	2,0211	2,4233	2,7045	2,9712	3,551
41	0,1264	0,255	0,388	0,5285	0,6805	0,8505	1,0497	1,3025	1,6829	2,0195	2,4208	2,7012	2,967	3,5443
42	0,1264	0,255	0,388	0,5284	0,6804	0,8503	1,0494	1,302	1,682	2,0181	2,4185	2,6981	2,963	3,5377
43	0,1264	0,2549	0,3879	0,5283	0,6802	0,8501	1,0491	1,3016	1,6811	2,0167	2,4163	2,6951	2,9592	3,5316
44	0,1264	0,2549	0,3878	0,5282	0,6801	0,8499	1,0488	1,3011	1,6802	2,0154	2,4141	2,6923	2,9555	3,5258
45	0,1264	0,2549	0,3878	0,5281	0,68	0,8497	1,0485	1,3007	1,6794	2,0141	2,4121	2,6896	2,9521	3,5203
46	0,1264	0,2548	0,3877	0,5281	0,6799	0,8495	1,0482	1,3002	1,6787	2,0129	2,4102	2,687	2,9488	3,5149
47	0,1263	0,2548	0,3877	0,528	0,6797	0,8493	1,048	1,2998	1,6779	2,0117	2,4083	2,6846	2,9456	3,5099
48	0,1263	0,2548	0,3876	0,5279	0,6796	0,8492	1,0478	1,2994	1,6772	2,0106	2,4066	2,6822	2,9426	3,505
49	0,1263	0,2547	0,3876	0,5278	0,6795	0,849	1,0475	1,2991	1,6766	2,0096	2,4049	2,68	2,9397	3,5005
50	0,1263	0,2547	0,3875	0,5278	0,6794	0,8489	1,0473	1,2987	1,6759	2,0086	2,4033	2,6778	2,937	3,496
60	0,1262	0,2545	0,3872	0,5272	0,6786	0,8477	1,0455	1,2958	1,6706	2,0003	2,3901	2,6603	2,9146	3,4602
70	0,1261	0,2543	0,3869	0,5268	0,678	0,8468	1,0442	1,2938	1,6669	1,9944	2,3808	2,6479	2,8987	3,435
80	0,1261	0,2542	0,3867	0,5265	0,6776	0,8461	1,0432	1,2922	1,6641	1,9901	2,3739	2,6387	2,887	3,4164
90	0,126	0,2541	0,3866	0,5263	0,6772	0,8456	1,0424	1,291	1,662	1,9867	2,3685	2,6316	2,8779	3,4019
100	0,126	0,254	0,3864	0,5261	0,677	0,8452	1,0418	1,2901	1,6602	1,984	2,3642	2,6259	2,8707	3,3905
110	0,126	0,254	0,3863	0,5259	0,6767	0,8449	1,0413	1,2893	1,6588	1,9818	2,3607	2,6213	2,8648	3,3811
120	0,1259	0,2539	0,3862	0,5258	0,6765	0,8446	1,0409	1,2886	1,6576	1,9799	2,3578	2,6174	2,8599	3,3734
130	0,1259	0,2539	0,3862	0,5257	0,6764	0,8444	1,0406	1,2881	1,6567	1,9784	2,3554	2,6142	2,8557	3,367
140	0,1259	0,2538	0,3861	0,5256	0,6762	0,8442	1,0403	1,2876	1,6558	1,9771	2,3533	2,6114	2,8522	3,3613
infini	0,1257	0,2533	0,3853	0,5244	0,6744	0,8416	1,0364	1,2816	1,6449	1,96	2,3264	2,5759	2,8072	3,2908

Table de la loi de Fischer – Snédecor pour un risque $\alpha = 5$

num	den 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	161.4476	18.5128	10.1280	7.7086	6.6079	5.9874	5.5914	5.3177	5.1174	4.9646
2	199.5000	19.0000	9.5521	6.9443	5.7861	5.1433	4.7374	4.4590	4.2565	4.1028
3	215.7073	19.1643	9.2766	6.5914	5.4095	4.7571	4.3468	4.0662	3.8625	3.7083
4	224.5832	19.2468	9.1172	6.3882	5.1922	4.5337	4.1203	3.8379	3.6331	3.4780
5	230.1619	19.2964	9.0135	6.2561	5.0503	4.3874	3.9715	3.6875	3.4817	3.3258
6	233.9860	19.3295	8.9406	6.1631	4.9503	4.2839	3.8660	3.5806	3.3738	3.2172
7	236.7684	19.3532	8.8867	6.0942	4.8759	4.2067	3.7870	3.5005	3.2927	3.1355
8	238.8827	19.3710	8.8452	6.0410	4.8183	4.1468	3.7257	3.4381	3.2296	3.0717
9	240.5433	19.3848	8.8123	5.9988	4.7725	4.0990	3.6767	3.3881	3.1789	3.0204
10	241.8817	19.3959	8.7855	5.9644	4.7351	4.0600	3.6365	3.3472	3.1373	2.9782
11	242.9835	19.4050	8.7633	5.9358	4.7040	4.0274	3.6030	3.3130	3.1025	2.9430
12	243.9060	19.4125	8.7446	5.9117	4.6777	3.9999	3.5747	3.2839	3.0729	2.9130
13	244.6898	19.4189	8.7287	5.8911	4.6552	3.9764	3.5503	3.2590	3.0475	2.8872
14	245.3640	19.4244	8.7149	5.8733	4.6358	3.9559	3.5292	3.2374	3.0255	2.8647
15	245.9499	19.4291	8.7029	5.8578	4.6188	3.9381	3.5107	3.2184	3.0061	2.8450
16	246.4639	19.4333	8.6923	5.8441	4.6038	3.9223	3.4944	3.2016	2.9890	2.8276
17	246.9184	19.4370	8.6829	5.8320	4.5904	3.9083	3.4799	3.1867	2.9737	2.8120
18	247.3232	19.4402	8.6745	5.8211	4.5785	3.8957	3.4669	3.1733	2.9600	2.7980
19	247.6861	19.4431	8.6670	5.8114	4.5678	3.8844	3.4551	3.1613	2.9477	2.7854
20	248.0131	19.4458	8.6602	5.8025	4.5581	3.8742	3.4445	3.1503	2.9365	2.7740
21	248.3094	19.4481	8.6540	5.7945	4.5493	3.8649	3.4349	3.1404	2.9263	2.7636
22	248.5791	19.4503	8.6484	5.7872	4.5413	3.8564	3.4260	3.1313	2.9169	2.7541
23	248.8256	19.4523	8.6432	5.7805	4.5339	3.8486	3.4179	3.1229	2.9084	2.7453
24	249.0518	19.4541	8.6385	5.7744	4.5272	3.8415	3.4105	3.1152	2.9005	2.7372
25	249.2601	19.4558	8.6341	5.7687	4.5209	3.8348	3.4036	3.1081	2.8932	2.7298
26	249.4525	19.4573	8.6301	5.7635	4.5151	3.8287	3.3972	3.1015	2.8864	2.7229
27	249.6309	19.4587	8.6263	5.7586	4.5097	3.8230	3.3913	3.0954	2.8801	2.7164
28	249.7966	19.4600	8.6229	5.7541	4.5047	3.8177	3.3858	3.0897	2.8743	2.7104
29	249.9510	19.4613	8.6196	5.7498	4.5001	3.8128	3.3806	3.0844	2.8688	2.7048
30	250.0951	19.4624	8.6166	5.7459	4.4957	3.8082	3.3758	3.0794	2.8637	2.6996
num	den 11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1	4.8443	4.7472	4.6672	4.6001	4.5431	4.4940	4.4513	4.4139	4.3807	4.3512
2	3.9823	3.8853	3.8056	3.7389	3.6823	3.6337	3.5915	3.5546	3.5219	3.4928
3	3.5874	3.4903	3.4105	3.3439	3.2874	3.2389	3.1968	3.1599	3.1274	3.0984
4	3.3567	3.2592	3.1791	3.1122	3.0556	3.0069	2.9647	2.9277	2.8951	2.8661
5	3.2039	3.1059	3.0254	2.9582	2.9013	2.8524	2.8100	2.7729	2.7401	2.7109
6	3.0946	2.9961	2.9153	2.8477	2.7905	2.7413	2.6987	2.6613	2.6283	2.5990
7	3.0123	2.9134	2.8321	2.7642	2.7066	2.6572	2.6143	2.5767	2.5435	2.5140
8	2.9480	2.8486	2.7669	2.6987	2.6408	2.5911	2.5480	2.5102	2.4768	2.4471
9	2.8962	2.7964	2.7144	2.6458	2.5876	2.5377	2.4943	2.4563	2.4227	2.3928
10	2.8536	2.7534	2.6710	2.6022	2.5437	2.4935	2.4499	2.4117	2.3779	2.3479
11	2.8179	2.7173	2.6347	2.5655	2.5068	2.4564	2.4126	2.3742	2.3402	2.3100
12	2.7876	2.6866	2.6037	2.5342	2.4753	2.4247	2.3807	2.3421	2.3080	2.2776
13	2.7614	2.6602	2.5769	2.5073	2.4481	2.3973	2.3531	2.3143	2.2800	2.2495
14	2.7386	2.6371	2.5536	2.4837	2.4244	2.3733	2.3290	2.2900	2.2556	2.2250
15	2.7186	2.6169	2.5331	2.4630	2.4034	2.3522	2.3077	2.2686	2.2341	2.2033
16	2.7009	2.5989	2.5149	2.4446	2.3849	2.3335	2.2888	2.2496	2.2149	2.1840
17	2.6851	2.5828	2.4987	2.4282	2.3683	2.3167	2.2719	2.2325	2.1977	2.1667
18	2.6709	2.5684	2.4841	2.4134	2.3533	2.3016	2.2567	2.2172	2.1823	2.1511
19	2.6581	2.5554	2.4709	2.4000	2.3398	2.2880	2.2429	2.2033	2.1683	2.1370
20	2.6464	2.5436	2.4589	2.3879	2.3275	2.2756	2.2304	2.1906	2.1555	2.1242
21	2.6358	2.5328	2.4479	2.3768	2.3163	2.2642	2.2189	2.1791	2.1438	2.1124
22	2.6261	2.5229	2.4379	2.3667	2.3060	2.2538	2.2084	2.1685	2.1331	2.1016
23	2.6172	2.5139	2.4287	2.3573	2.2966	2.2443	2.1987	2.1587	2.1233	2.0917
24	2.6090	2.5055	2.4202	2.3487	2.2878	2.2354	2.1898	2.1497	2.1141	2.0825
25	2.6014	2.4977	2.4123	2.3407	2.2797	2.2272	2.1815	2.1413	2.1057	2.0739
26	2.5943	2.4905	2.4050	2.3333	2.2722	2.2196	2.1738	2.1335	2.0978	2.0660
27	2.5877	2.4838	2.3982	2.3264	2.2652	2.2125	2.1666	2.1262	2.0905	2.0586
28	2.5816	2.4776	2.3918	2.3199	2.2587	2.2059	2.1599	2.1195	2.0836	2.0517
29	2.5759	2.4718	2.3859	2.3139	2.2525	2.1997	2.1536	2.1131	2.0772	2.0452
30	2.5705	2.4663	2.3803	2.3082	2.2468	2.1938	2.1477	2.1071	2.0712	2.0391

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ADEME, 1995b. Les micropolluants organiques dans les boues résiduaire des stations d'épuration urbaines, p : 221.

ANNWEILER, E; MATERNA, A; SAFINOWSKI, M; KAPPLER, A; RICHNOW, H.H; MICHAELIS, W AND MECKENSTOCK, R.U. (2000). Anaerobic dégradation of 2-methylnaphthalene by a sulfatereducing enrichment culture. *Appl. Environ. Microbiol.* 66: 5329-5333.

ATLAS R. M. ET R. BARTHA, 1993. Microbial ecology – Fundamentals and applications 3^{ème} éd Benjamin Cummings, Redwood city.

ATSDR, 1990. «Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons», ATSDR/TP-90-20.

AZZEDINE BEN ABDESSELAM, ANDRE ZOULALIAN, 2000.. Modélisation de l'oxydation catalytique du glucose dans un réacteur à lit fluidisé triphasé. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* 2000 4 (2), 111–115.

BARNESLEY, E.A. (1975). The bacterial dégradation of fluoranthène and benzo[a]pyrène. *Can.J. Microbiol.* 21:1004-1008.

BENNASSER L. (1997), Diagnostic de l'état de l'environnement dans la plaine du Gharb: suivi de la macro-pollution et ses incidences sur la qualité hydro chimique et biologique du bas Sebou. Thèse de doctorat d'état es science. univ. ibn tofail; kenitra, maroc, 157 p.

B.LEMIERE, JJ. SEGUIN, C. LE GUERN, D. GGUYONNET, PH. BARANGER ; BRGM/RP ; 2001.Guide sur le comportement des polluants dans les sols et les nappes

BOLDRIN, B; TIEHM, A; FRITZSCHE, C. (1993). Dégradation of phenanthrene, fluorene, fluoranthène, and pyrène by a *Mycobacterium sp.* *Appl. Environ. Microbiol.* 59:1927-1930.

BONNEAU M., SOUCHIER B. et coll. (1994) - Constituants et propriétés du sol. Masson

BOONCHAN, S; BRITZ, M.L. AND STANLEY, G.A. (1998). Surfactant-enhanced biodégradation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons by *Stenotrophomonas maltophilia*. *Biotech. Bioeng.* 59(4):482-494.

BOUNOUIRA H. (2007). Etude des Qualités Chimiques et Géochimiques du bassin versant du Bouregreg. Thèse doctorale, Université IBN TOFAIL, Kenitra, 295p.

COMEAU Y., 1999. Biorestauration des sols contaminés. Cours, professeur à l'école Polytechnique de Montréal, Etudes supérieures en génie de l'environnement.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC.
Détermination des hydrocarbures pétroliers (C10 à C50) : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme, MA. 400 – HYD. 1.1, Rév. 1,

Ministère du Développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs du Québec, 2013, 16 p.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC.

Détermination des hydrocarbures aromatiques polycycliques : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse. MA. 400 – HAP. 1.1, Rév. 4, Ministère du Développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs du Québec, 2011, 27 p.

CERNIGLIA, C.E. AND YANG, S.K. (1984). Stereoselective metabolism of anthracene and phenanthrene by fungus *Cunninghamella elegans*. *Appl. Environ. Microbiol.* 47:119-124.

CERNIGLIA, C.E; CAMPBELL, W.I; FREEMAN, J.P. AND EVANS, F.E. (1989). Identification of a novel metabolite in phenanthrene metabolism by fungus *Cunninghamella elegans*. *Appl. Environ. Microbiol.* 55:2275-2279.

COATES, J.D; ANDERSON, R.T. AND LOVLEY, D.R. (1996). Oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons under sulfate-reducing conditions. *Appl. Environ. Microbiol.* 62(3):1099-1101.

CERNIGLIA, C.E. (1992). Biodégradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Biodeg.* 3:351-368.

CHASSANDE C; MERILLOT J.M. ET WIART J. (2000). Les boues d'épuration municipales et leur utilisation en agriculture. Dossier documentaire. ADEME Éditions, Angers

CHURCHILL S. A., J. P. HARPER AND A. F CHURCHILL, 1999. Isolation and Characterization of a Mycobacterium Species Capable of Degrading Three – and Four- Ring Aromatic and Aliphatic Hydrocarbons. *Applied and Environmental Microbiology*, 65 (2) : 549 - 552.

COATES, J.D; WOODWARD, J; ALLEN, J; PHILP, P. AND LOVLEY, D.R. (1997). Anaerobic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons and alkanes in petroleum-contaminated marine harbor sediments. *Appl. Environ. Microbiol.* 63(9):3589-3593.

COLOMBANO, S, SAADA, A, GUERIN, V, BATAILLARD, P, BELLENFANT, G, BERANGER, S, HUBE, D, BLANC, C, ZORNIG, C, GIRADEAU, I. (2010) *Quelles technique pour quels traitements-Analyse coûts-bénéfices* (Étude réalisée dans le cadre des projets de Service public du BRGM 08POLA06 correspondant à la convention BRGM-MEEDDAT 2008 n°0001386). France, BRGM Géosciences pour une Terre durable, 403 p.

DAGLEY, S. AND GIBSON, D.T. (1965). The bacterial degradation of catechol. *Biochem. J.* 95:466-474.

DAVIES, J.I. AND EVANS, W.C. (1964). Oxidative metabolism of naphthalene by soil pseudomonads: The ring-fission mechanism. *Biochem J.* 9:251-261.

DE BORGER R., VANLOOKE R., VERLINDE A., VERSTRAETE W., Microbial degradation of oil in surface - soil horizons, *Rev. Ecol. Biol. Sol*,

DENISSENKO.M.E, PAO.A., TANG.M-S. AND PFEIFER.G.P. (1996) Preferential formation of benzo[a]pyrène adducts at lung cancer mutational hotspots in P53. *Science*, **274**, 430-432.

DENISSENKO.M.F., PAO.A , PFEIFER.G P AND TANG.M -S (1998) Slow repair of bulky DNA adducts along the nontranscribed strand of the human *p53* gene may explain the strand bias of transversion mutations in cancers. *Oncogene*.16, 1241-1247

EMPEREUR-BISSONNET P, BERNILLON P, DANIAU C, NEDELLEC V, FISMES J, PERRIN-GANIER C, MOREL JL (2002) Évaluation de deux modèles d'exposition multimédia aux sols pollués, HESP et CALTOX, par comparaison de leurs prédictions à des mesures de concentrations de HAP dans les parties consommables de trois légumes. Communication présentée à la première rencontre nationale de la recherche sur les sites et sols pollués, bilan et perspectives, 12-13 décembre 2002, Paris. Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie, Angers.

EVANS, W.C; FERNLEY, H.N; GRIFFITHS, E. (1965). Oxidative metabolism of phenanthrene and anthracene by soil *pseudomonads* : The ring-fission mechanism. *Biochem J.* 95:819-831.

FOGHT J. M., D. L.GUTNICK, AND D. W. S. WESTLAKE, 1989. Effect of Emulsan on Biodegradation of crude Oil by Pure and Mixed Bacterial Cultures. *Applied and Environmental Microbiology*, 55 (1) : 36 – 12

GATELLIER C , GUDIN C , ROGIER Ph. Conséquences d'un déversement d'hydrocarbures dans le sol et techniques applicables à une réhabilitation, XIIIe journées de l'hydraulique, Question VI, Rapport 2, Paris, 1974.

GIBSON, D.T; MAHADEVAN, V; JERINA, D.M; YAGI, H. AND YEH, H.J.C. (1975). Oxidation of the carcinogens benzo[a]pyrène and benz[a]anthracene to dihydrodiols by a bacterium. *Science*. 189:295-297.

GIRARD M.-C., WALTER C., REMY J.-C., BERTHELIN J. ET MOREL J.-L. (2011). Sols et Environnement (2eme édition). Edition Dunod, Collection Sciences Sup, 896 p.

GRUND, E; DENECKE, B. AND EICHENLAUB, R. (1992). Naphthalene degradation via salicylate and gentisate by *Rhodococcus* sp strain B4. *Appl. Environ. Microbiol.* 58:1874-1877.

HEITKAMP, M.A; FRANKLIN, W. AND CERNIGLIA, C.E. (1988a). Microbial metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons: Isolation and characterization of a pyrène-degrading bacterium. *Appl. Environ. Microbiol* 54:2549-2555.

HEITKAMP, M.A; FREEMANN, J.P; MILLER, D.W. AND CERNIGLIA, C.E. (1988b). Pyrène degradation by a Mycobacterium sp.: Identification of ring oxidation and ring fission products. *Appl. Environ. Microbiol* 54:2556-2565.

HILL A.J. ET GHOSHAL S., (2002), Micellar solubilization of naphthalene and phenanthrene from nonaqueous-phase liquids, *Environ. Sci. Technol.*, 36, (18), 3901-3907.

HOMMEL R. K., 1994. Formation and function of biosurfactant for degradation of water insoluble substrates. In : Biochemistry of microbial degradation, coordinator C. Rutledge, Ed Kluwer Academic Publishers, pp . 63 - 87

HUANG W., PENG P., YU Z. et FU J., (2003), Effect of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments. *Applied Geochemistry*, 18, 955-972.

IARC, 1994. International Agency for Research on Cancer Monographs on the evaluation of carcinogenic risk to humans. Monograph N° 60, 389-435.

JERINA, D.M; VAN BLADEREN, P.J; YAGI, H; GIBSON, D.T; MAHADEVAN, V; NEESE, A.S; KOREEDA, M; SHARMA, N.D. AND BOYD, D.R. (1984). Synthesis and absolute configuration of the bacterial cis-1,2-, cis-8,9-, and cis-10,11-dihydrodiol metabolites of benzo[a]anthracene formed by a strain of *Beijerinckia*. *J. Org. Chem.* 49:3621-3628.

JERINA, D.M; SELANDER, H; YAGI, H; WELLS, M.C; DAVEY, J.F; MAHADEVAN, V. AND GIBSON, D.T. (1976). Dihydrodiols from anthracene and phenanthrene. *J. Am. Chem. Soc.* 98:5988

JERINA, D.M; VAN BLADEREN, P.J; YAGI, H; GIBSON, D.T; MAHADEVAN, V; NEESE, A.S; KOREEDA, M; SHARMA, N.D. AND BOYD, D.R. (1984). Synthesis and absolute configuration of the bacterial cis-1,2-, cis-8,9-, and cis-10,11-dihydrodiol metabolites of benzo[a]anthracene formed by a strain of *Beijerinckia*. *J. Org. Chem.* 49:3621-3628.

JORGENSEN, K. S, PUUSTINEN, J, SUORTTI, A.-M (2000). Bioremediation of petroleum hydrocarbon-contaminated soil by composting in biopiles. *Environmental Pollution*, vol 107, n°2.

JUHASZ A.L. et NAÏDU R., (2000), Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: a review of the microbial degradation of benzo[a]pyrène, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 45, 57-88.

MASTEN S.J. et DAVIES S.H.R., (1997), Efficacy of in-situ ozonation for the remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated soils, *J. Contam. Hydrol.*, 28, 327-335.

MCCRAY J.E. et BRUSSEAU M.L., (1998), Cyclodextrin-enhanced in situ flushing of multiple-component immiscible organic liquid contamination at the field scale: mass removal effectiveness, *Environ. Sci. Technol.*, 32, (9), 1285-1293.

MECKENSTOCK, R.U; ANNWEILER, E; MICHAELIS, W; RICHNOW, H.H. AND SCHINK, B. (2000). Anaerobic naphthalene degradation by a sulfate-reducing enrichment culture. *Appl. Environ. Microbiol.* 66:2743-2747.

MENN, F.M; APPLGATE, B.M. AND SAYLER, G.S. (1993). NAH plasmid-mediated catabolism of anthracene and phenanthrene to naphthoic acids. *Appl. Environ. Microbiol.* 59:1938-1942.

MENZIE C.A., POTOCKI B.B. et SANTODONATO J., (1992), Exposure to carcinogenic PAHs in the environment, *Environ. Sci. Technol.*, 26, (7), 1278-1284.

MORASCH, B; ANNWEILER, E; WARTHMAN, R.J. AND MECKENSTOCK, R.U. (2000). The use of a solid adsorber resin for enrichment of bacteria with toxic substrates to identify metabolites: degradation of naphthalene, o-, and m-xylene by sulfate-reducing bacteria. *J. Microbiol. Meth.* 44:183-191.

MUELLER, J.G; CHAPMAN, P.J; BLATTMANN, B.O. AND PRITCHARD, P.H. (1990). Isolation and characterization of a fluoranthene-utilizing strain of *Pseudomonas paucimobilis*. *Appl. Environ. Microbiol.* 56:1079-1086

PIGNATELLO J.J. et XING B., (1996), Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles – critical review, *Environ. Sci. Technol.*, 30, (1), 1-11.

QUINQUIS J. J, juin 1982 ; *Stockage des déchets de marée noire*, EPA.

RABABAH A. et MATSUZAWA S., (2002), Treatment system for solid matrix contaminated with fluoranthene. II – Recirculating photodegradation technique, *Chemosphere*, 46, 49-57.

RANDERATH, K; RANDERATH, E; ZHOU, G D ET AL. (1999) Genotoxicity of complex PAH mixtures recovered from contaminated lake sediments as assessed by three different methods. *Environ Mol Mutagen* 33:303-12

RAVELONANDRO PIERRE HERVE (2008). Apport du génie des procédés et apport de la simulation sur les procédés biologiques. Habilitation à Diriger des Recherches (HDR).

RAVELET, C; KRIVOBOK, S; SAGE, L. AND STEIMAN R. (2000). Biodégradation of pyrene by sediment fungi. *Chemosphere*. 40:557-563.

RENOUX A.Y., MILLETTE D., TYAGY D. et SAMSON R., (1999), Detoxification of fluorene, phenanthrene, carbozole and p-cresol in columns of aquifer sand as studied by the Microtox® assay, *Wat. Res.*, 33, (9), 2045-2052.

RYU, B.H, OH, Y.K; BAE, K.C; BIN, J.H. (1989). Biodégradation of naphthalene by *Acinetobacter calcoaceticus* R-88 [in korea]. Han'guk Nonghwa Hakhoech 32:315-320. (Chem Abstr 112:154982q).

SALICIS, F; KRIVOBOK, S; JACK M. AND BENOÎT-GUYOD, J. (1999). Biodégradation of fluoranthène by soil fungi. *Chemosphere*. 38(13):3031-3039.

SAMANTA S.K., SINGH O.M. et JAIN R.K., (2002), Polycyclic aromatic hydrocarbons: environmental pollution and bioremediation – review, *Trends in Biotechnology*, **20**, (6), 243-248.

SCHWARZENBACH R.P. et WESTALL J., (1981), Transport of non polar organic compounds from surface water to groundwater. Laboratory sorption studies, *Environ. Sci. Technol.*, **15**, (11), 1360-1367.

SELIFONOV, S.A; GRIFOLL, M; GURST, J.E. AND CHAPMAN, P.J. (1993). Isolation and characterization of (+)-1,1a-dihydroxy-1-hydrofluoren-9-one formed by angular dioxygenation in the bacterial catabolism of fluorene. *Biochem. Biophys. Res Commun* 164:772-779.

SUTHERLAND, J.B; RAFFI, F; KHAN, A. A. AND CERNIGLIA, C.E. (1995). Mechanisms of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Dégradation. In Microbial Transformation and degradation of toxic organic chemicals. Edited by Young, L.L and C.E. Cerniglia. Wiley-Liss. New York.

SUTHERSAN SS, 1999, In situ bioremediation. Remediation engineering: design concepts. CRC Press LLC, Boca Raton.

SZELIGA ET DIPPLE, 1998, DNA adduct formation by polycyclic aromatic hydrocarbon dihydrodiol.

TRUFFAUT N., D. MATER, S. HALLIER SOULIER ET P . POUPIN, 2001. Outils moléculaires d'évaluation des capacités dégradatifs de microflores de l'environnement. *Bull.Soc.Fr.Microbio.*, 16 (3) : 190- 196

US EPA,US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1993. Part 503-Standards for Use or Disposal of Sewage Sludge. Federal Register 58, 9387-9404.

VANDECASTEELE J. P. ET D. BALLERINI, 2001. Biodégradation des hydrocarbures et xenobiotiques et biorestauration des eaux et des sols polluée. *Bull.Soc.Fr.Microbio.*, 16 (3) : 183 Morgan P, R. J.Watkinson and C. Rutledge, 1994. Biodégradation of components of petroleum. In: Biochemistry of microbial dégradation Ed Kluwer Academic Publishers, pp.1-31.

WALTER, U; BEYER,M; KLEIN, J. AND REHM, H.J. (1991). Dégradation of pyrène by *Rhodococcus sp.* UW1. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 34:671-676.

WEISSENFELS, W.D; BEYER, M; KLEIN, J. (1990). Dégradation of phenanthrene, fluorene and fluoranthène by pure bacterial cultures. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 32:479-484.

WEISSENFELS, W.D; BEYER, M; KLEIN, J; REHM, H.J. (1991). Microbial metabolism of fluoranthène: Isolation and identification of ring fission products. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 34:528-535.

WGPAH (Working Group on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons), 2001. Ambient Air Pollution by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH).

WILD S.R. et JONES K.C., (1995), Polycyclic aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: a preliminary source inventory and budget, *Environ. Pollut.*, **88**, 91-108. Le Binh Bien. Thèse: Transfers of water and solute in unsaturated heterogeneous porous media in alaboratory scale lysimeter : experiments and modeling. Other. INSA de Lyon, 2013. French

WILD S.R. et JONES K.C., (1995), Polycyclic aromatic hydrocarbons in the United Kingdo environment: a preliminary source inventory and budget, *Environ. Pollut.*, **88**, 91-108

YAMAMOTO, S; KATAGIRI, M; MAENO, H; HAYAISHI, O. (1965). Salicylate hydroxylase, a monooxygenase requiring flavin adenine dinucleotide. I. Purification and general properties.*J. Biol. Chem.* 240:3408-3413.

ZHANG, X. AND YOUNG, L.Y. (1997). Carboxylation as an initial reaction in the anaerobic metabolism of naphthalene and phenanthrene by sulfidogenic consortia. *Appl. Environ. Microbiol.* 63(12):4759-4764.

ZHANG, X; SULLIVAN, E.R. AND YOUNG, L.Y. (2000). Evidence for aromatic ring reduction in the biodegradation pathway of carboxylated naphthalene by a sulfate reducing consortium. *Biodeg.* 11, 117-124.

ZILLIOX L., MUNTZER P., GATELLIER C, Pollution des eaux souterraines par les produits pétroliers, *Bull. BRGM* (2) III 4, 1978.

Titre : Contribution au traitement des boues et des sols pollués par des hydrocarbures :

Optimisation et approche de modélisation du procédé

Nom et prénoms : RAJAONA RAFIHAVANANA Andrianaivoravelona

Adresse : Lot VD 13 Morafeno Sud/Arivonimamo, tel : +261332834870

Nombre de pages : 144

Nombre de figures : 35

Nombre de tableaux : 44

RESUME

La législation Malgache sur la qualité des sols exige d'une manière très stricte les valeurs seuils des contaminants dans le milieu naturel et/ou opérationnel. Par conséquent le traitement des sols pollués est un enjeu environnemental primordial surtout pour le développement durable. L'élimination des composés organiques dangereux et présentant des risques dans les sols, notamment les hydrocarbures, à cause de leurs toxicités, leurs mobilités et surtout de leurs capacités de persistance, est donc une exigence. Ce travail de recherche vise à conscientiser ainsi qu'à aider les exploitants et les industries travaillant dans le domaine pétrolier. Nous avons proposé dans cette étude un système permettant l'élimination des HCT dans les sols pollués. Cette technologie, moins coûteuse et accessible à Madagascar, est le procédé de biodégradation-bioventilation dont les principales composantes utilisées sont des pailles et/ ou sciures de bois, NPK et Biorep 22. Les pailles sont utilisées comme sources des microorganismes (Bactéries, champignon, ...), le Biorep 22 qui est une sorte d'enzyme favorisant et augmentant les capacités, les performances et les aptitudes des microorganismes à la biodégradation et le NPK pour enrichir en azote, phosphore et potassium le compost. Les résultats montrent la réduction progressive de la teneur en HCT. La constante K_M de biodégradation dans le bioréacteur est calculée $8,3131 \text{ E}^{-1}$. L'optimisation du procédé par plan d'expérience semble montrer que la biodégradation des HCT dans un temps suffisamment court en utilisant des faibles quantités des composants du traitement est prometteur. Un modèle linéaire a été obtenu après avoir défini un compromis sur les effets significatifs et les interactions. L'optimisation porte sur l'interaction entre la quantité des pailles et/ou sciures de bois utilisé sur la quantité de BIOREP 22. Ainsi, la condition optimale sur le premier composant devient ; [2,2 ; 2,65], cette condition est nécessaire et suffisante pour obtenir une concentration $< 550 \text{ mg/kg}$ en HCT.

Mots clés : sols pollués, hydrocarbures, Biodégradation/Bioremediation, plans d'expériences.

ABSTRACT

Madagascar's law about the quality of soil requires a very strict manner the securities doorsteps of the contaminating in the natural habitat and/or operational, therefore the treatment of soils polluted is especially a primordial environmental stake for the lasting development. The elimination of the dangerous organic compound and presenting some risks in soils, notably the hydrocarbons, because of their toxicities, their mobilities and especially of their persistence capacity, is therefore a requirement. This work aims to aware as well as to help operators and industries working in the oil field. We proposed in this survey a method permitting the elimination of the HCT in the polluted soils, this technology, less expensive and accessible in Madagascar, is the process of biodégradation-bioventilation of which the main used components are of much of them and / or sawdusts of wood, NPK and Bioreps 22; straws are used like sources of the microorganismes (Bacterium, mushroom,...), the Biorep 22 that is a sort of enzyme encouraging and increasing the capacities, the performances and the faculties of the microorganismes in the biodégradation and the NPK to enrich in nitrogen, phosphor and potassium stamps it. The results show the progressive reduction of the content in HCT, the constant K_M of biodegradation in the bioreactor is the order of $8,3131 \text{ E}^{-1}$. Concerning the mathematical tool of the experience plans for the optimization of the process, he/it would seem that the biodegradation of the HCT in one sufficiently short time as using weak quantities of the components of the treatment is accessible. A linear model has been gotten and after having defined a compromise on the meaningful effects and the interactions. The optimal condition depends on the interaction between the quantity of straws and or sawdusts of wood used on the quantity of BIOREP 22. Thus, the optimal condition on the first component becomes; [2,2; 2,65], this condition is necessary and sufficient to get a concentration $< 550 \text{ mg/kg}$ in HCT.

Keywords: soils polluted, hydrocarbons, Biodegradation/Bioremediation, plans of experiences.

Directeur de thèse : M. RAVELONANDRO Pierre Hervé, Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université d'Antananarivo.