

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



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

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

**Thème**

Etude paramétrique de l'influence d'un agent tensioactif sur  
la remédiation d'un sol contaminé par des produits pétroliers

Présenté par :

**GHLAMALLAH Wafaa**  
**HAMLAOUI Khouloud**

Sous la direction de : **Mlle J. ARRAR Professeur ENP.**

Présenté et soutenu publiquement le **04/07/2019**

**Composition du Jury :**

---

<b>Président de jury :</b>	<b>Mr A.CHERGUI</b>	<b>Professeur, ENP</b>
<b>Examineur :</b>	<b>Mr A. MAZIGHI</b>	<b>MAA, ENP</b>
<b>Promotrice :</b>	<b>Mlle J. ARRAR</b>	<b>Professeur, ENP</b>
<b>Co-promotrice :</b>	<b>Mlle I. MOUMED</b>	<b>Doctorante, USTHB</b>

---



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



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

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

**Thème**

Etude paramétrique de l'influence d'un agent tensioactif sur  
la remédiation d'un sol contaminé par des produits pétroliers

**Présenté par :**

**GHLAMALLAH Wafaa**

**HAMLAOUI Khouloud**

**Sous la direction de : Mlle J. ARRAR Professeur ENP.**

**Présenté et soutenu publiquement le 04/07/2019**

**Composition du Jury :**

---

<b>Président de jury :</b>	<b>Mr A.CHERGUI</b>	<b>Professeur, ENP</b>
<b>Examineur :</b>	<b>Mr A. MAZIGHI</b>	<b>MAA, ENP</b>
<b>Promotrice :</b>	<b>Mlle J. ARRAR</b>	<b>Professeur, ENP</b>
<b>Co-promotrice :</b>	<b>Mlle I. MOUMED</b>	<b>Doctorante, USTHB</b>

---

**ENP 2019**

## ملخص:

تقنيات معالجة السطحي المستندة إلى السطحية للتربة والمياه السطحية هي ذات أهمية متزايدة في الآونة الأخيرة. تستخدم المواد السطحية لتسريع العملية بشكل كبير ، والتي بدورها قد تقلل من استخدام المياه وحده. في الواقع ، من بين العديد من تقنيات العلاج المتاحة للمعالجة العضوية للسطوح القائمة على واحدة من أكثر تقنيات مبتكرة. لتعزيز تطبيق التقنيات المستندة إلى الفاعل بالسطح من أجل معالجة المواقع الملوثة العضوية ، فهي غاية في الأهمية من المهم أن يكون هناك فهم أفضل للآليات المشاركة في هذه العملية

**البحث كلمات :** امتصاص السطحي. الإذابة. علاج السطحي المعزز ؛ التحلل البيولوجي. كثافة تعديل النزوح

## Abstract

Surfactant based remediation technologies for organic contaminated soil and water (groundwater or surface water) is of increasing importance recently. Surfactants are used to dramatically expedite the process, which in turn, may reduce the treatment time of a site compared to use of water alone. In fact, among the various available remediation technologies for organic contaminated sites, surfactant based process is one of the most innovative technologies. To enhance the application of surfactant based technologies for remediation of organic contaminated sites, it is very important to have a better understanding of the mechanisms involved in this process.

**Key words:** Surfactant adsorption; Solubilization; Surfactant-enhanced remediation; Biodegradation; Density modified displacement

## Résumé

Les technologies de dépollution à base de tensioactifs pour les eaux contaminées organiques et les eaux (eaux souterraines ou de surface) revêtent une importance croissante récemment. Les surfactants sont utilisés pour accélérer considérablement le processus, ce qui peut réduire le temps de traitement d'un site par rapport à l'utilisation de l'eau. seul. En fait, parmi les différentes technologies de dépollution disponibles pour les sites contaminés par des matières organiques, le procédé à base de surfactant est l'un des plus efficaces. technologies innovantes. Pour améliorer l'application de technologies à base de tensioactifs pour la réhabilitation de sites contaminés par des matières organiques, il est très important. Il est important de mieux comprendre les mécanismes impliqués dans ce processus.

**Mots clés :** Adsorption de tensioactif; La solubilisation; Assainissement amélioré par surfactant; Biodégradation; Déplacement modifié en densité

## *Dédicaces*

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

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

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

*Je remercie spécialement mes sœurs Nassima et Manel, et mon frère Abderrahmane j'ai le grand plaisir de dédier à vous ce modeste travail.*

*Avec toute mon affection et estime, je vous souhaite beaucoup de réussite et de bonheur, autant dans votre vie professionnelle que privée, à vous : Lydia, Ibtj, Samah, Khadija, Hiba ,Farida, Manel, Ibtihal, Fatima, Razika, Nouzha, Ahmed, Youcef, Housseem et Chawki et mes amis de ce travaille.*

*Aux meilleurs amis du monde : Ferial, Bouchra, Imen et Nacira et mes amis de Tlemcen : Amina, Ahlem et Amina et à tous mes amis de l'Algerie.*

**GHLAMALLAH Wafaa**

## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à :*

*Ma chère mère F.Djeloul douadji.*

*Mon cher père A. HAMLAOUI.*

*Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer mon amour pour eux.*

*Mes chères sœurs : Farah, Hiba et Aya.*

*A Tous mes Amies Merci pour votre gentillesse et votre générosité et pour les bons moments qu'on a passé ensemble.*

*Mon binôme, Wafaa, pour son grand cœur et sa patience.*

*A tous ceux qui ont contribué de loin ou de prêt à la réalisation de mon travail.*

*HAMLAOUI Khouloud*

## *Remerciements*

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

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

*Un remerciement particulier à **Mr ASSALI, Mr LAAREJ, Mlle H. OURIACHE, Mlle I. MOUDEM.***

*Polytechnique qui nous a beaucoup aidés dans la réalisation de ce travail.*

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

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

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

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

# Table des matières

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

Introduction générale.....11

**Chapitre 1: Pollution du sol..... 14**

1.1 Pollution du sol..... 15

1.2 Pollution des sols par les hydrocarbures..... 16

1.3 Les hydrocarbures..... 17

1.3.1 Propriétés physico- chimiques des hydrocarbures : ..... 17

1.3.2 Devenir des hydrocarbures dans le sol..... 19

1.3.3 Transformation abiotique ..... 21

1.3.4 Dégradation biologique ..... 21

**Chapitre 2 : Techniques de traitement ..... 24**

2.1 Traitements « in situ » ..... 25

2.1.1 Traitements « in situ »..... 25

2.1.2 Traitements Ex situ sur site ..... 25

2.1.3 Traitements Ex situ hors site ..... 26

2.2 Méthodes de traitement ..... 26

2.2.1 Méthodes biologiques ..... 26

**Chapitre 3 : Tensioactifs synthétiques ..... 31**

3.1 Définition..... 32

3.2 Classification ..... 32

3.2.1 Tensioactifs anioniques ..... 32

3.2.2 Tensioactifs cationiques ..... 32

3.2.3 Tensioactifs non ioniques..... 32

3.2.4 Tensioactifs amphotères ..... 33

3.2.5 Tensioactifs naturels (biosurfactants)..... 33

3.3 Propriétés des tensioactifs ..... 33

3.3.1 Adsorption..... 33

3.3.2 Concentration micellaire critique (CMC) ..... 34

3.4 Mode d'action des tensioactifs dans le procédé de lavage ..... 34

3.4.1 Mobilisation ..... 35

3.4.2 La solubilisation ..... 35

**Chapitre 4: Matériels et méthodes..... 37**

4.1 Sol..... 38

4.1.1	pH.....	38
4.1.2	Humidité.....	38
4.1.3	Carbone organique total .....	38
4.1.4	Matière organique .....	39
4.1.5	DCO .....	39
4.1.6	Hydrocarbures pétroliers totaux (HPT).....	40
4.2	Tween 80 .....	40
4.3	. Dispositifs expérimentaux .....	41
	<b>Chapitre 5: Résultats et discussions</b> .....	43
5.1	Caractérisation physico-chimique du sol.....	45
5.2	Mode batch .....	45
5.2.1	Lavage à l'eau .....	46
5.2.2	Lavage par tensioactif .....	48
5.2.3	Hydrocarbures dans le sol .....	54
5.3	Mode continu en colonne .....	55
5.3.1	Effet de la hauteur et de la concentration.....	56
5.3.2	Effet du débit.....	57
5.3.3	Hydrocarbures dans le sol .....	59
	<b>Conclusion générale</b> .....	61
	<b>Références</b> .....	64
	<b>Annexes</b> .....	70

## Liste des tableaux

**Tableau 1:** Propriétés du Tween 80 (Khelladi, 2011)

**Tableau 2 :** Caractéristiques physico-chimiques du sol

**Tableau 3 :** Récapitulatif des essais en batch Pour le lavage du sol

## Liste des figures

- Figure 1:** Nature des polluants rencontrés sur les sites pollués (BASOI, 2006)
- Figure 2:** Structure chimique des hydrocarbures pétroliers. (Colombano. et al., 2008).
- Figure 3:** Devenir des hydrocarbures dans le sol. Adaptation de la figure proposée pour les pesticides par Barriuso et al. (1996).
- Figure 4 :** Représentation d'un tensioactif
- Figure 5:** Représentation schématique de l'adsorption d'un tensioactif sur un sol (West et Harwell, 1992)
- Figure 6:** Représentation schématique du partage des hydrocarbures dans un système sol/eau (Edwards et al, 1994).
- Figure 7 :** Schéma représentatif du Jar tes
- Figure 8 :** Schéma représentatif des colonnes
- Figure 9 :** Evolution temporelle de la solubilité des hydrocarbures du sol dans l'eau pour différents rapport L/S
- Figure 10 :** Variation de la concentration des hydrocarbures dans l'eau en fonction du temps à différentes vitesses d'agitation.
- Figure 11 :** Influence de la vitesse d'agitation sur l'extraction des hydrocarbures
- Figure 12 :** Influence de la vitesse d'agitation sur l'extraction des hydrocarbures
- Figure 13 :** l'influence de la vitesse d'agitation sur l'extraction des hydrocarbures.
- Figure 14 :** l'influence de la vitesse d'agitation sur l'extraction des hydrocarbures.
- Figure 15 :** l'influence de la vitesse d'agitation sur l'extraction des hydrocarbures.
- Figure 16 :** Influence de la vitesse d'agitation sur l'extraction des hydrocarbures.
- Figure 17 :** Influence de la concentration sur l'extraction des hydrocarbures.
- Figure 18 :** Influence de la concentration sur l'extraction des hydrocarbures
- Figure 19 :** Influence de la concentration sur l'extraction des hydrocarbures
- Figure 20 :** Evolution du rendement d'élimination en fonction de la concentration en tensioactif Tween 80 à différentes vitesses d'agitation.
- Figure 21 :** Effet de la concentration du tensioactif et de la hauteur sur l'extraction des hydrocarbures.
- Figure 22 :** Effet de la concentration du tensioactif et de la hauteur sur l'extraction des hydrocarbures.
- Figure 23 :** Effet du débit sur l'extraction des hydrocarbures.
- Figure 24 :** Effet du débit sur l'extraction des hydrocarbures.
- Figure 25 :** Effet du débit sur l'extraction des hydrocarbures.
- Figure 26 :** Effet du débit sur l'extraction des hydrocarbures.
- Figure 27 :** Evolution du taux d'élimination en fonction de la concentration en tensioactif à différentes débit et hauteur.
- Figure 28 :** TPH de lavage à l'eau à différentes vitesse d'agitation (exemple)

## Liste des abreviations

°C Degré Celsius

**C** Carbone

**O** oxygène

**[TPH]** Hydrocarbures pétroliers totaux (g/kg de sol sec)

**[TPH]<sub>0</sub>** Hydrocarbures pétroliers totaux initiaux (g/kg de sol sec)

**Hu** Humidité du sol

**COT** Carbone organique total

**DCO** Demande chimique d'oxygène

**HAP** Hydrocarbure aromatique polycyclique

**TPH** Hydrocarbures pétroliers totaux

**K<sub>ow</sub>** Coefficient de partage octanol-eau

**K<sub>oc</sub>** Coefficient d'adsorption au carbone organique

**TA** Tensioactif

**HC** Hydrocarbure

**MO** Matière organique

## **Introduction**

---

La contamination des sols et sous-sols, négligée jusqu'à il y a deux décennies, est préoccupante en raison de ses impacts sur l'environnement et les conséquences sur l'homme et les différents écosystèmes. Elle est due principalement aux activités industrielles et plus particulièrement celles du pétrole, de l'exploration au transport, et dérivées. Aussi, les hydrocarbures sont parmi les polluants majeurs du sol à l'origine de sa dégradation.

Ce sont les rejets accidentels, les ruptures d'oléoducs, les déchets du raffinage du pétrole, les produits de raffinage et la lixiviation des réservoirs de stockage de pétrole (**Baziar et al., 2013**), ... les principaux responsables.

L'Algérie est un pays producteur et exportateur de pétrole. Pour faire face à la demande mondiale sans cesse en hausse, l'Algérie n'a pas cessé d'accroître sa production d'hydrocarbures liquides (pétrole brut et gaz naturel liquéfié). Aussi, les risques de contamination du sol par les hydrocarbures, en considérant le nombre de sites d'exploration et/ou de forage qui ne cessent d'être découverts sur le territoire national par la Société Nationale Sonatrach, et/ou par les Associés (Sociétés étrangères d'exploitation et de production), sont avérés et élevés. Aussi, il est essentiel d'accroître les efforts pour la protection du sol et sa prévention de la dégradation et la restauration des sites contaminés.

Plusieurs techniques sont mises au point ou appliquées pour s'attaquer à l'élimination des hydrocarbures du sol, parmi lesquelles, le lavage des sols à l'aide d'agents tensioactifs. Cette technique est prometteuse avec des taux d'élimination des composés organiques relativement élevés et parmi les méthodes de dépollution les moins onéreuses (**Paria, 2008**).

Les tensioactifs, qui sont des molécules amphiphiles, jouent un rôle important dans le processus de lavage des sols contaminés. Les agents de surface peuvent améliorer la désorption, la mobilité et la biodisponibilité de composés organiques hydrophobes tels les HAPs (**Mata-Sandoval et al., 2002**). Ces surfactants peuvent être anioniques, cationiques ou non ioniques en fonction de la charge sur la tête polaire. L'usage du Tween 80, tensioactif non ioniques, a été dicté de par sa biodégradabilité, sa rentabilité et ses performances solubiliser les composés organiques hydrophobes, et sa faible tendance à se lier aux particules d'argile du sol.

L'objectif de notre travail est d'étudier la faisabilité et l'efficacité du procédé de lavage pour l'élimination des hydrocarbures du sol, dans le cas d'une ancienne pollution, en utilisant le Tween80.

## **Introduction**

---

Ce travail s'articule autour de trois chapitres:

**Le premier chapitre** de ce mémoire est consacré à la partie bibliographique, dans laquelle sont abordées les différentes sources de pollution par les hydrocarbures, leurs caractéristiques régissant leur devenir dans l'environnement et les différentes techniques de remédiation des sols reposent sur des processus physico-chimiques ou biologiques. Un intérêt particulier sera porté sur le lavage et la solubilisation des hydrocarbures du sol par tensioactifs mais également aux différents types de tensioactif, leurs propriétés et modes d'action.

**Le deuxième chapitre** traite de l'ensemble des méthodes expérimentales et des différentes techniques analytiques adoptées ainsi que du matériel utilisé pour l'élaboration de ce travail.

**Le troisième chapitre** est consacré à la présentation des résultats sur la solubilisation et l'enlèvement des hydrocarbures du sol par lavage en utilisant l'eau seule et avec tensioactif en mode batch et en mode dynamique dans des colonnes de sol.

L'influence des différents paramètres régissant le lavage du sol (vitesse d'agitation, rapport liquide/solide, hauteur du sol, débit et concentration de tensioactif) sera discuté.

Enfin, nous finirons par une conclusion et les perspectives à donner à ce travail.

# **Partie1 : Etude bibliographie**

# Chapitre 1:

---

Pollution du sol

La pollution des sols est une problématique majeure et d'actualité, au regard du nombre de sites contaminés et des impacts de la pollution sur la santé humaine et l'environnement. Bien que des progrès considérables ont été fait en matière d'environnement et norme de rejets, le nombre de sites contaminés nécessent le coitre avec toutes les conséquences sur le sol et sous sol mais également les eaux souterraines.

La prise de conscience de problème de la pollution des sols, jusque-là négligée, a pris de l'ampleur ces dernières décennies et a suscité un intérêt grandissant pour la gestion et la remédiation des sols contaminés et le développement de procédés de traitement adaptés.

## **1.1 Pollution du sol**

La pollution est définie comme étant l'introduction par l'homme dans l'environnement de substances et à des concentrations portant atteinte à la santé humaine et aux différents écosystèmes.

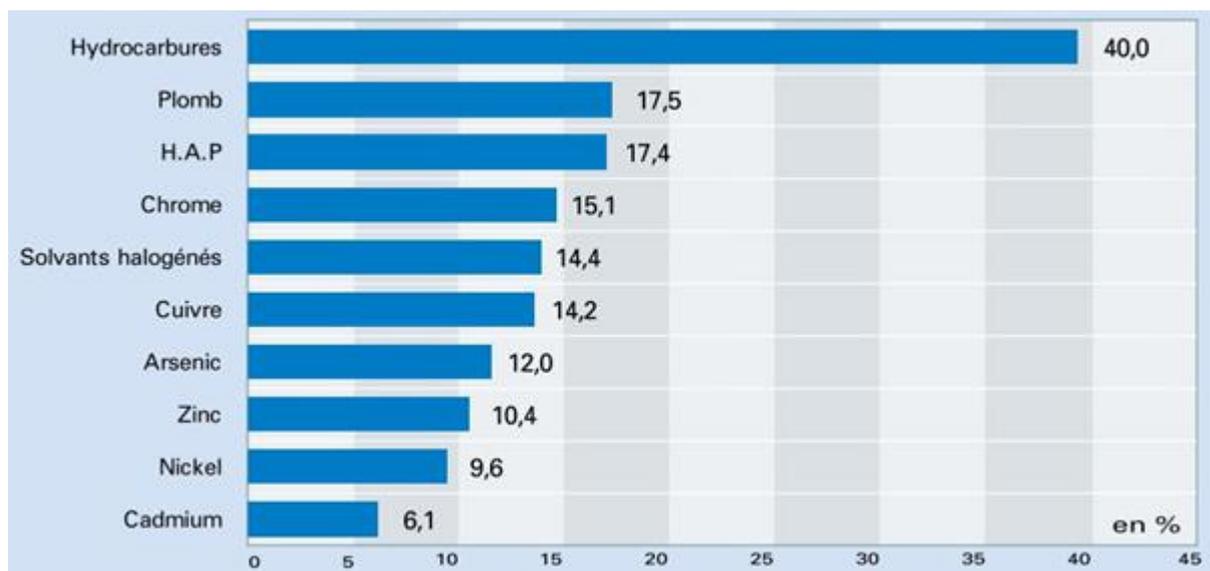
La pollution peut être diffuse s'étalant sur de grandes superficies ou accidentelle et chronique (ponctuelle) (**Udiwal et Patel, 2010**).

Les sources ponctuelles incluent les rejets industriels, les systèmes d'élimination des déchets inappropriés ou les déversements accidentels (transport, rupture d'oléoducs, ...).

**Valentin et al. (2013)** ont suggéré que certaines pratiques agricoles et forestières, le transport et une gestion inadéquate des déchets et des eaux usées entraînent une contamination diffuse du le sol (**Osman, 2018**). Les dépôts atmosphériques de particules et de composés peu volatils sont également des sources diffuses de pollution des sols.

La pollution du sol résulte principalement de l'activité industrielle. Elle peut être à caractère minéral (métaux lourds, dérivés azotés, ...), organique (huiles, produits pétroliers dérivés, hydrocarbures chlorés, hydrocarbures aromatiques polycycliques ...) ou mixtes (**BASOL, 2006 ; Singh et al., 2009 ; Van der Perk, 2006 ;** ). Selon **Galloway (2012)**, les principales sources de polluants du sol sont les déchets industriels, municipaux, agricoles, domestiques et nucléaires (**Osman, 2018**).

La pollution majoritaire des sols résulte de l'industrie pétrolière et ses dérivés tels qu'illustré dans la figure 1. À titre d'exemple, en 1996, la contamination par les hydrocarbures aux États-Unis se chiffrait déjà entre 10 000 et 15000 nouveaux cas par année (**Aelion, 1996**). Au Canada, environ 60 % des sites pollués le sont par des produits pétroliers (**CCME, 2001**).



**Figure 1:** Nature des polluants rencontrés sur les sites pollués (BASOI, 2006)

## 1.2 Pollution des sols par les hydrocarbures

Les hydrocarbures de source naturelle sont présents dans l'environnement sous forme de traces tandis que ceux d'origine anthropique, comme de nombreux autres polluants, se présentent sous des concentrations élevées (Malawska et Wilkomirski, 2000).

La contamination des sols et des sédiments par les hydrocarbures demeure toujours un problème majeur. Elle est plus d'origine chronique (Udiwal et Patel, 2010) à l'origine de catastrophes écologiques (Burger, 1993; Burns et al., 1993; Shaw, 1992) mais peut être diffuse.

Outre la contamination accidentelle de l'écosystème, les grandes quantités de boues de pétrole produites par les régénérateurs à partir des systèmes de séparation de l'huile d'eau et l'accumulation de déchets de matières huileuses dans les fonds des réservoirs de stockage et/ou borbiers posent de graves problèmes de contamination et de traitement des sols.

En effet certains produits pétroliers sont très toxiques tels les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs), voire cancérigènes et mutagènes (Arbaoui et al, 2005).

### 1.3 Les hydrocarbures

Un hydrocarbure est un composé organique contenant exclusivement des atomes de carbone (C) et d'hydrogène (H), de formule  $C_nH_m$ , où « n » et « m » sont deux entiers naturels et parfois des atomes d'oxygène (0–2%), d'azote (0-1%) et de soufre (0-3%).

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

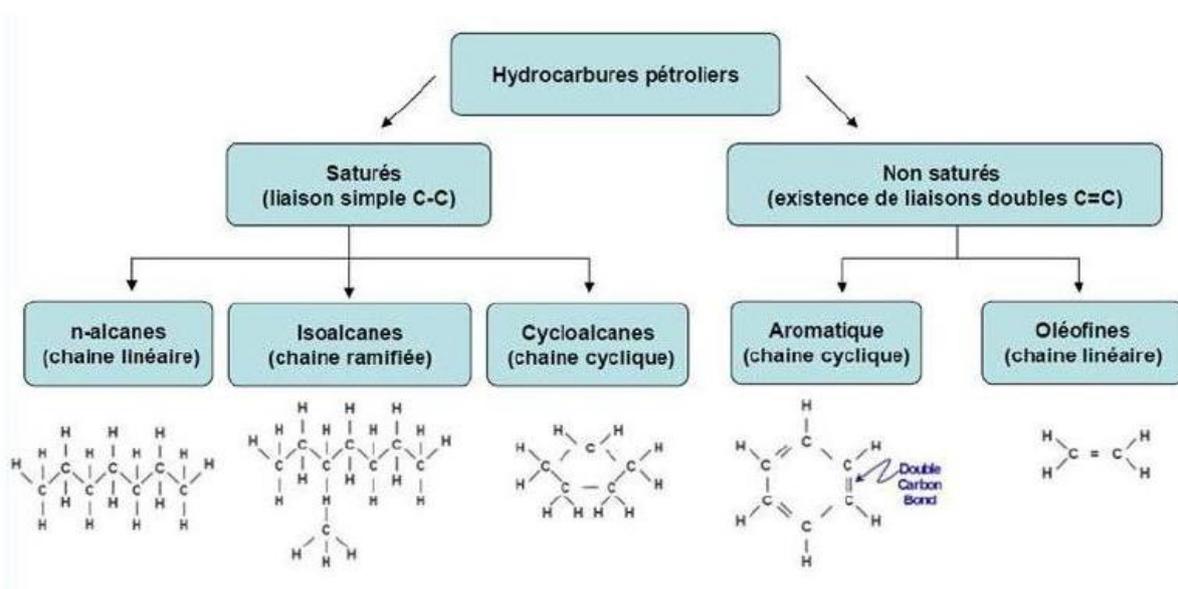


Figure 2: Structure chimique des hydrocarbures pétroliers. (Colombano. et al., 2008).

#### 1.3.1 Propriétés physico- chimiques des hydrocarbures :

Il est essentiel de connaître les propriétés physico-chimiques des hydrocarbures régissant leurs comportements dans le sol (Harnois, 2001).

Les principales propriétés sont :

##### ➤ La densité

La plupart des hydrocarbures sont plus légers que l'eau ( $d < 1$ ). La densité d'un hydrocarbure déterminera sa capacité à flotter, sa tendance à se volatiliser et sa fluidité (Lallemand, 1974).

➤ **La viscosité**

La viscosité est représentée par la résistance à l'écoulement, c'est à dire que les hydrocarbures à haute viscosité s'écoulent difficilement, à l'inverse des hydrocarbures à faible viscosité qui sont très fluides. La viscosité augmente en général avec le nombre d'atomes de carbone et la présence de ramifications sur les chaines principales diminuent la viscosité (**Lefebvre, 1987**).

➤ **Le point d'écoulement**

C'est la température en dessous de laquelle un hydrocarbure ne s'écoule plus. Si la température ambiante est inférieure à son point d'écoulement, le produit se comporte comme un solide (**Lallemand, 1974**).

➤ **La température d'ébullition**

Les températures d'ébullition des hydrocarbures normaux augmentent avec leurs nombres d'atomes de Carbone. Ceci résulte de l'augmentation des attractions entre les molécules lorsque la longueur de la chaîne augmente. L'introduction de la ramification dans la chaîne principale, diminue la température d'ébullition (**Malawska et Wilkomirski, 2000**) (**quebec**).

➤ **La solubilité**

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

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

➤ **Coefficient de partage octanol-eau (Kow)**

Il est directement lié à la polarité du composé considéré, il représente le rapport entre la concentration à l'équilibre d'un composé dans l'octanol et la concentration du même composé dans l'eau. Il traduit la distribution d'un composé entre la phase solide et la phase liquide. Un composé est dit non polaire ou apolaire si  $\log Kow > 4$ , polaire si  $\log Kow < 1.5$ , et moyennement polaire si son  $\log Kow$  est compris entre ces deux valeurs. Les

composés à forte valeur de Kow (c'est-à-dire facilement solubles dans l'octanol et moins dans l'eau) s'accumulent dans le sol. Ce coefficient est utilisé pour estimer l'accumulation d'un composé donné dans le sol (**Amouroux, 2016**).

❖ **Coefficient d'adsorption au carbone organique (Koc)**

Il caractérise la tendance d'un composé à être retenu (sorption) par la matière organique du sol et par conséquent sa mobilité dans le sol. Il est défini comme le rapport des concentrations du polluant dans un état de sorption (collées aux particules de sol) et dans la phase en solution (particules dissoutes dans l'eau du sol). Plus le Koc est élevé plus le composé tend à quitter l'eau pour se fixer sur la matière organique qui est présente en proportions variables dans l'ensemble des sols (**Agouillal, 2011**).

### 1.3.2 Devenir des hydrocarbures dans le sol

Les polluants organiques dans le sol peuvent subir des processus biotiques ou abiotiques tels la volatilisation, le lessivage ou migration, l'adsorption, la biodégradation, ... selon la nature des hydrocarbures et du sol mais également du régime de précipitation (**Pichard, 2002**).

Les recherches réalisées dans ce domaine se sont particulièrement intéressées à la distribution des contaminants dans les différents matériaux ainsi qu'aux mécanismes de migration des contaminants (**Malawska et Wilkomirski, 2000**) (quebec)

➤ **Mobilité**

La mobilité est la tendance des produits à s'étendre dans d'autres compartiments de l'environnement depuis l'endroit où ils ont été appliqués ou utilisés pour la première fois (**Bliefert et Perraud, 2004**).

En règle générale, les substances ont la capacité de contaminer des surfaces importantes du lieu où elles sont rejetées pour passer d'un milieu à un autre. Ainsi, des polluants du sol peuvent se retrouver dans les eaux souterraines.

Le transport et la dispersion des hydrocarbures à partir du sol peut se faire par le ruissellement, les végétaux, la lixiviation et le lessivage (**Barriuso et al., 1996**).

Les polluants capables de migrer par ruissellement sont présents dans les premiers centimètres du sol. Cela concerne les composés caractérisés par une solubilité élevée dans l'eau et qui peuvent être entraînés en profondeur ou captés par les racines des plantes (**Saada et al., 2005**).

La texture de sol influe sur le transfert du contaminant dans le milieu (**Saada et al., 2005**).

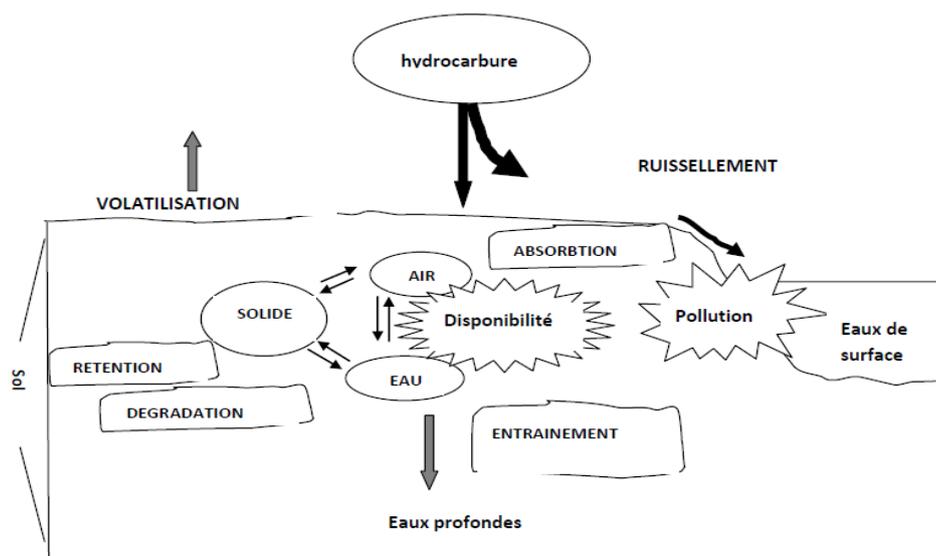
### ➤ Rétention ou la sorption

Elle peut être physique ou chimique mettant en jeu des liaisons très énergétiques qui peuvent rendre le phénomène irréversible. La sorption physique est un phénomène réversible et présente le risque de libérer une partie des substances piégées.

Après avoir pénétré dans le sol une partie des hydrocarbures peut s'adsorber dans la matrice du sol et être incorporée à sa matière organique, cette dernière étant un important absorbant pour toute sorte de constituants organiques pouvant réagir avec leurs groupes fonctionnels (Lee et al., 1985).

La sorption est influencée par la solubilité du polluant, sa structure moléculaire, les propriétés du sol. La présence d'argile et de matière organique favorise la rétention des polluants organiques dans un sol (Scriban, 1999). D'une façon générale, plus la taille de la molécule est importante et plus grande est son hydrophobicité, plus son adsorption sur la matrice solide sera importante (Scriban, 1999). Le taux d'humidité affecte d'adsorption des composés organiques (Saada et al., 2005).

La texture du sol influe sur les phénomènes de sorption des hydrocarbures en fonction du taux de matière organique et des minéraux argileux (Saada et al., 2005). Selon Amellal et al. (2001), la texture du sol n'affecte pas de façon importante les concentrations adsorbées ou en solution des HAPs relativement mobiles. Inversement, le contenu en matière organique influence grandement la distribution des HAPs entre les phases liquide et



**Figure 3:** Devenir des hydrocarbures dans le sol. Adaptation de la figure proposée pour les pesticides par Barriuso et al. (1996).

solide, et ainsi leur migration dans le sol.

➤ **Transformation**

Il peut s'agir d'un phénomène biologique (biotique), lorsqu'elle fait intervenir la matière vivante, ou non biologique (abiotique) tel la volatilisation, l'hydrolyse, l'oxydation chimique et photochimique (Técher, 2011).

### 1.3.3 Transformation abiotique

Elle regroupe toutes les réactions de réduction et d'oxydation se déroulant dans le sol qui conduisent à l'altération du polluant, voire la minéralisation. Il s'agit des processus de dégradation physico-chimiques y compris la volatilisation essentiellement limités à la surface du sol (Yeung, 1997).

➤ **Volatilisation**

C'est le passage d'une substance à l'état gazeux. Elle dépend de la pression de vapeur, de la densité des vapeurs de chaque composé (Rouidi, 2002) et des propriétés du sol.

Certains constituants peuvent passer du sol à l'atmosphère (Ferrari, 1996). Ce phénomène est plus compliqué dans le. Ce phénomène dépend du type d'hydrocarbure, du nombre d'atomes de carbone et du taux d'humidité du sol.

Plus le taux d'humidité est élevé, moins la volatilisation est importante. Le toluène et le xylène, par exemple, présentent des densités de vapeur supérieures à celle de l'air, qui résulte l'élimination des hydrocarbures de la surface du sol vers l'atmosphère (Rouidi, 2002).

➤ **Photolyse**

C'est un phénomène d'oxydation des substances sous l'action de la lumière. Il n'a lieu qu'en surface. Elle provoque des pertes de chaînes aliphatiques (Pascale, 1997).

➤ **Réactions d'oxydoréduction abiotique**

Elles peuvent avoir lieu dans les sols selon la nature du polluant et les conditions redox du milieu. Il est possible de favoriser l'atténuation naturelle ou, au contraire, d'augmenter la mobilité ou la toxicité du polluant (Mahro et al, 1996).

### 1.3.4 Dégradation biologique

Les hydrocarbures dans le sol sont principalement dégradés par voie microbienne. La biodégradation peut être définie comme étant l'ensemble des mécanismes de transformation

d'un contaminant en sous-produits par l'action des microorganismes. Ce processus est destructif, ce qui est particulièrement intéressant, à condition que les métabolites aient une toxicité moindre.

Le processus se développe selon une réaction en chaîne, où les composés carbonés sont transformés, par cassures successives en molécules de moins en moins complexes, jusqu'à l'obtention de sous-produits simples, généralement le CO<sub>2</sub> et le H<sub>2</sub>O (**Rivière, 1998 b**).

Plusieurs paramètres affectent la dégradation des composés organiques tels la nature et la concentration de les polluants, l'âge de la pollution, les caractérisations de sol et les conditions intrinsèques du sol tel le pH, la température, l'humidité, la teneur en oxygéné, les nutriments et les micro-organismes.

#### ➤ **Nutriments**

L'importance des nutriments dans les processus microbiens est depuis longtemps connue (**Barooah et Borthakur, 1999**).

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

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

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

#### ➤ **Humidité**

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

### ➤ **Température**

La température peut avoir un effet marqué sur la dégradation des hydrocarbures. En effet, la température influence l'état physique des hydrocarbures, ainsi que la composition et l'activité de la communauté microbienne qui se reflète sur le taux de dégradation des hydrocarbures (**Atlas, 1981**).

La température optimale pour la biodégradation est située entre 20 et 30°C pour Margesin et Schinner (1997) et entre 25 et 35°C pour Yeung et al. (1997). Selon une étude réalisée par Song et al. (1990), la disparition de différents hydrocarbures dans des sols différents était maximale à 27°C. Toutefois, des auteurs ont rapporté que la biodégradation était possible à de basses températures, même inférieures à zéro (**Atlas, 1981**).

### ➤ **pH**

Le pH favorable pour la biodégradation est un pH proche de la neutralité (**Margesin et Schinner, 1997**). **Rivière (1998 b)**. La plupart des micro-organismes sont capables de se développer dans un intervalle de pH allant de 5 à 9 avec un optimum se situant aux alentours de 7 légèrement alcalin (**Gabet, 2004**). Dibble et Bartha (1979) ont mis en évidence que la dégradation des hydrocarbures est maximale pour des pH compris entre 7,5 et 7,8 et est inhibée pour des valeurs inférieures (**Arrar, 2007**).

### ➤ **Oxygène**

L'importance de l'oxygène pour la dégradation des hydrocarbures est indiquée par le fait que le chemin majeur de dégradation des hydrocarbures implique des oxygénases et de l'oxygène moléculaire. Ainsi, la dégradation des hydrocarbures dépend de la disponibilité de l'oxygène. Le taux de biodégradation diminue lorsque la quantité d'oxygène diminue. Dans ces conditions, les hydrocarbures peuvent subir une dégradation anaérobie lente et les hydrocarbures persistent ainsi dans l'environnement.

Les taux de dégradation anaérobie des hydrocarbures dans la nature sont négligeables (**Atlas, 1981**).

### ➤ **Micro-organismes**

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

# **Chapitre 2 :**

---

Techniques de traitement du  
sol

Le traitement des sols contaminés fait référence à l'amélioration d'un site contaminé par la prévention, la minimisation ou l'atténuation des dommages causés à la santé humaine ou à l'environnement. La remédiation implique l'élaboration et l'application d'une approche planifiée vise l'élimination et la destruction des contaminants conformément à la réglementation en vigueur (**Osman, 2018**).

Bon nombre des procédés de traitement sont utilisés pour la remédiation des sols mais ne bénéficient pas de la même méthodologie que celle utilisée pour les eaux. Leurs applications sont en effet restent coûteuses (**Ferrari et al., 1996; Nicholas, 1987; Vasudevan et Rajaram, 2001**). Par ailleurs, le succès et l'efficacité de la biorestauration des sols contaminés par des hydrocarbures pétroliers demeure un défi (**Rahman et al., 2003**)

On distingue généralement trois catégories de traitements selon que le sol soit excavé ou non. Il s'agit des traitements in situ et ex situ (sur site et hors site).

## **2.1 Traitements « in situ »**

### **2.1.1 Traitements « in situ »**

Ce type de traitements permet de travailler directement sur le milieu sans procéder à l'excavation des terres polluées. Le système de traitement est apporté sur place et différents dispositifs mis en place. Parmi les procédés de traitements applicables in-situ, nous pouvons mentionner :

- Extraction des polluants par dégazage sous pression, lavage à l'eau, ...
- Neutralisation chimique et stabilisation physique des terres en utilisant divers réactifs,
- Traitement biologique par injection d'air, ou d'autres accepteurs d'électrons et/ou de nutriments afin de stimuler l'activité microbienne.

### **2.1.2 Traitements Ex situ sur site**

C'est le dispositif de traitement qui est emmené sur place pour traiter les terres polluées excavées. On peut avoir un confinement sur site par extraction des terres, pose de dispositifs d'imperméabilisation et remise en place des terres (éventuellement après traitement, ...).

### 2.1.3 Traitements Ex situ hors site

Dans le cas des sols très pollués, il s'agit d'enlever le sol à traiter par excavation, de le transporter hors du site jusqu'à un centre spécialisé où il sera traité. Le sol peut être ultérieurement ramené et remis en place.

## 2.2 Méthodes de traitement

Différentes méthodes de traitement peuvent être appliquées pour la remédiation des sols. Le traitement peut être de nature physique, chimique, biologique ou thermique. La mise en œuvre de un ou plusieurs procédés peuvent être préconisées pour atteindre une efficacité de traitement donnée.

### 2.2.1 Méthodes biologiques

Le principe de base d'un traitement biologique est d'exploiter le pouvoir d'autoépuration naturel des micro-organismes. De nombreux micro-organismes, non dangereux pour l'homme (c'est-à-dire non pathogènes), sont naturellement présents dans notre environnement et ont une capacité importante d'adaptation aux conditions de leur milieu. L'association de plusieurs populations bactériennes permet de dégrader des polluants complexes comme les hydrocarbures aromatiques (BTEX, HAP) au cours des multiples étapes de la biodégradation, dont l'étape ultime est l'élimination complète (minéralisation) des polluants. Les microorganismes peuvent agir sur une pollution présente dans les eaux ou dans les sols (**Costes et Druelle., 1997**).

#### 2.2.1.1 Méthodes thermiques

Nous distinguons les procédés suivants :

- **Désorption thermique**

La désorption thermique est appliquée par l'injection de la chaleur (100–600°C) dans le sol (in-situ) ou dans un four contenant le sol contaminé (ex-situ) afin d'en extraire les contaminants volatils et semi-volatils (**O'Brien et al., 2017; Roudier, 2005**).

- **Incinération**

Cette technique consiste à appliquer de hautes températures pour détruire les produits polluants, qui sont convertis en gaz carbonique et en vapeur d'eau, et en différents autres résidus de la combustion. L'incinération du sol à des températures élevées allant de 870°C à 1200°C détruit efficacement les polluants organiques tels les HAPs par exemple (**Zhu et al., 2010**).

### 2.2.1.2 Méthodes physiques

Les procédés physiques sont les méthodes les plus largement utilisées. Le principe consiste à utiliser des fluides, présents dans le sol ou injectés, comme vecteur pour transporter la pollution vers des points d'extraction ou pour l'immobiliser. Elles comprennent le confinement, la stabilisation, le lavage à l'eau et l'extraction par volatilisation (p ex. venting qui consiste à extraire des polluants organiques volatils (hydrocarbures légers, BTEX,...) par mise en dépression de la zone non saturée (Colombano et al., 2010).

### 2.2.1.3 Méthodes chimiques

Les méthodes chimiques utilisent des réactifs chimiques pour détruire les polluants, les transformer en des composés moins toxiques ou/et plus facilement biodégradables ou modifier leurs caractéristiques (mobilité, toxicité...). Il s'agit par exemple d'oxydation chimique, de lavage par solvants ou tensioactifs (Colombano et al., 2010).

- **Oxydation chimique**

L'oxydation chimique consiste à injecter un oxydant (le permanganate de potassium  $\text{KMnO}_4$ , l'ozone  $\text{O}_3$ , le persulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  et peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) à l'intérieur de la matrice des sols contaminés. Les polluants peuvent être totalement dégradés (minéralisation) ou partiellement dégradés (sous-produits biodégradables) (O'Brien et al., 2017). Dans le cas, par exemple, des matrices desols contaminés par les HAPS, l'oxydation est habituellement appliquée sur site, et les oxydants souvent utilisés sont l'ozone ( $\text{O}_3$ ) et le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) (EPA, 2006) (Khalladi., 2011).

Parmi les techniques de traitement des sols, nous nous intéresserons en particulier à celles faisant appel au lavage des sols contaminés.

- **Lavage par l'eau**

Le lavage des sols contaminés par les produits pétroliers à l'eau consiste à extraire le polluant du sol au moyen de l'eau pour une éventuelle valorisation dans le secteur énergétique. L'eau entraîne dans son mouvement les polluants qui sont ensuite récupérés. En l'absence de tout additif chimique à l'eau, ce traitement est à la fois écologique et économique. L'efficacité du traitement est en général faible et les teneurs résiduelles dans le sol restent relativement élevées par rapport aux normes environnementales.

En 2003, Stengel(Ould Saadi et Dounit, 2014) propose l'emploi de l'eau oxygénée qui, de par son instabilité, se transforme rapidement en eau et en oxygène et conduit au

détachement des hydrocarbures. En 2003, **Costinel(Ould Saadi et Dounit, 2014)** propose l'extraction solide liquide à contre-courant en utilisant la vapeur d'eau pour détacher les hydrocarbures du sol et les entraîner dans un courant d'eau. En 2013, **McCoch et al. (Ould Saadi et Dounit, 2014)**, dans *lecas des sables de bourbiers*, proposent l'usage de l'eau à 80°C avec des acides pour convertir les carbonates de calcium en oxyde de calcium et des solvants contenant des agents chélateurs.

Le lavage à l'eau d'un sol pollué pourrait éliminer jusqu'à 24% des n-alcanes (**Khalladi et al., 2009**).

**Ould Saadi et Dounit (2014)** ont appliqué le lavage des sables contaminés par du pétrole brut en lit fluidisé et récupéré entre 50 et 65% de pétrole selon la température de l'eau et le degré d'agitation du milieu fluidisé.

La durée de l'opération et le degré de pollution affectent très peu l'efficacité du traitement et l'absence de tout additif chimique à l'eau rend cette opération à la fois écologique et peu onéreuse

- **Lavage par solvants organiques**

Plusieurs solvants organiques peuvent être utilisés pour solubiliser les polluants organiques du sol en vue leur extraction selon leur capacité de solubilisation, leur température d'ébullition et leur prix.

- **Lavage par surfactants**

Le lavage des sols peut également se faire en utilisant des surfactants, agents tensioactifs anioniques, cationiques ou non-ioniques permettant de dissoudre les hydrocarbures hydrophobes dans la solution de lavage (phase hydrophile). La solubilité des hydrocarbures étant étroitement liée à la concentration de tensioactif.

L'utilisation de surfactants est recommandée pour les sols très fortement contaminés en hydrocarbures. Pour des teneurs initiales de TPHs entre 7-9wt%, l'usage de surfactants dans l'eau de lavage réduit les teneurs résiduelles jusqu'à environ 0,3-1,0% (**Urum et al., 2004, 2006; Khalladi et al., 2009**). Les surfactants peuvent être utilisés seuls ou conjointement avec des solvants organiques (**Picart, 2015**). Toutefois, ces derniers sont très toxiques pour l'homme et la microfaune du sol, occasionnant des impacts environnementaux importants.

**Chang et al. (2000)** ont montré que 73,6 à 100% des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont éliminés en présence de dodécylsulfate de sodium (SDS), par contre 30 à 80% sont éliminés lorsqu'ils utilisaient uniquement de l'eau.

**Lee et al. (2002)** obtiennent des taux d'élimination des contaminants organiques de 73% (mode batch) et 95% (colonne).

**Liu et al. (1991)** ont montré que la solubilisation de certains HAPs en présence de tensioactifs anioniques et non ioniques augmente de manière significative au-delà de la CMC.

**Khalladi et al. (2009)** observent un taux d'élimination de 97% de diesel en utilisant un surfactant anionique, le SDS (8 mM) dans le cas d'un traitement en colonne avec un débit de 3,2 ml / min. La solubilisation des contaminants organiques est régie, notamment, par le type et la quantité de surfactant et l'âge de la contamination.

**Baziar et al. (2013)** ont trouvé dans le cas de sols contaminés par les TPHs, pour des vitesses d'agitation allant de 100 à 250 tr/min, des temps de lavage jusqu'à 120 min), des concentration de tensioactif entre 2 et 60g/kg) et pour des pH compris entre 2 et 9), les rendements optimums de 85% et 65% dans le cas du Tween80 (10g/kg) et du Brij 35 (20g/kg) pour une vitesse d'agitation 250tr/min et un temps de lavage 90 min.

D'autres agents de solubilisation alternatifs peuvent être utilisés tels les cyclodextrines ( $\beta$ -cyclodextrine (BCD, naturelle), hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrine (HPCD), méthyl- cyclodextrine (MCD) et acétyl- $\beta$ -cyclodextrine (ACD)). Ces molécules cages, présentant un environnement lipophile à l'intérieur de la cavité et hydrophile à l'extérieur, agissent en milieu aqueux en tant qu'agents complexants de molécules hydrophobes, pour l'extraction des polluants organiques du sol. Plusieurs études ont conclu à la bonne efficacité de la cyclodextrine et ses dérivés, pour solubiliser ces polluants, dont les HAPs. La présence de matière organique ou d'argile dans le sol, la nature du sol, le taux et l'âge de la pollution affectent les performances de la solubilisation des hydrocarbures du sol. La solubilisation des hydrocarbures du sol est régie par le type et la concentration de cyclodextrine, la température, le temps de contact, ...

**Viglianti et al. (2008)** ont montré, dans le cas de la cyclodextrine (15 à 100g/L), que l'efficacité d'extraction croît presque proportionnellement avec la dose de cyclodextrine et de manière quasi-linéaire avec le ratio liquide-solide (entre 3 et 12). Ils ont obtenu des taux d'enlèvement des HAPs compris entre 53 et 90%.

**Sheng Peng et al (2011)** ont trouvé que la vitesse d'agitation, le temps de lavage, la concentration de surfactant et le rapport L/S affectent significativement l'efficacité du lavage, tandis que la température et le mode marche/arrêt ont peu d'influence. Par ailleurs, la solubilisation des HAPs totaux est d'autant plus élevée que les concentrations d'agents tensioactifs augmentent.

L'étude comparative faite par **Hernández-Espriú et al.(2013)** sur l'utilisation de gomme naturelles et d'un certain nombre de tensioactif pour l'amélioration du processus de lavage du sol contaminé par du diesel a montré que les tensioactifs ioniques testés à une concentration de 0.5 % sont adaptés pour l'élimination du diesel. Le Maranil LAB, Texapon 40, SDS et Surfapcol G ont donné respectivement des taux d'élimination de 78,5%, 71,3%, 60,1% et 48,2%, tous supérieurs au taux d'élimination du test de contrôle sans surfactant de 40%. En revanche, les taux d'élimination des tensioactifs non ioniques, tels Brij 35, Carnacel 20 ou Tween 80, étaient proches ou inférieurs à la valeur du test de contrôle sans surfactant.

Dans le cas des gommes naturelles, **Hernández-Espriú et al.(2013)** ont obtenu des résultats intéressants et prometteurs avec le Guar(54,4%) et le LBG (53,5%).

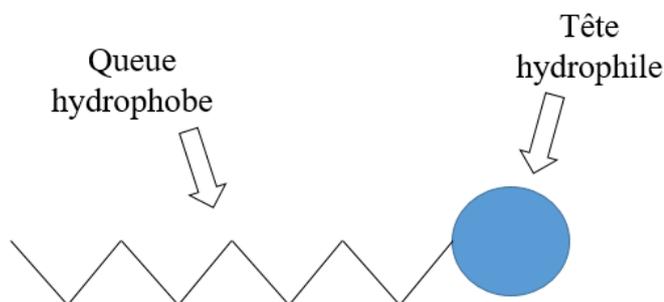
# **Chapitre 3 :**

---

Tensioactifs synthétiques

### 3.1 Définition

Les tensioactifs aussi appelés surfactants sont des molécules amphiphiles contenant deux parties de polarité différentes (**Laroent, 1993**). Une partie hydrophobe (forme de chaîne hydrocarbonée) et une partie hydrophile (un ou plusieurs groupement polaire) figure



**Figure 4** : Représentation d'un tensioactif

4.

### 3.2 Classification

La classification des tensioactifs dépend de leurs origines naturelles ou synthétiques; de la longueur de la chaîne carbonée ( $C_8$ - $C_{10}$ ; agent mouillants,  $C_{12}$ - $C_{16}$ ; détergents, ...) ou en fonction du groupement fonctionnel (**Noiret et al, 2002**). Les tensioactifs chimiques, classés en quatre groupes, (**Puisieux et Seiller, 1983, Larpent, 1993**) sont toutefois résistants à la biodégradation et toxiques quand ils s'accumulent dans les écosystèmes (**Babu et al., 1994 ; Banat, 1994 ; Lin et al., 1994**). Parmi les tensioactifs, on distingue

#### 3.2.1 Tensioactifs anioniques

Les tensioactifs anioniques se dissocient dans l'eau, donnant des ions de charge négative. L'anion est en général un métal alcalin ou un ammonium quaternaire. Parmi eux, les sulfates et les sulfates sont largement utilisés comme agents détergents et moussants (**Li, 2016**).

#### 3.2.2 Tensioactifs cationiques

Les tensioactifs cationiques se dissolvent en solution aqueuse, donnant les ions de charge positive comme les amines  $R_3NOH^+$  qui sont généralement utilisés comme adoucissants textiles et bactéricides (**Kaczorek et al., 2010**)

#### 3.2.3 Tensioactifs non ioniques

Les tensioactifs non ioniques sont constitués d'une tête polaire non ionisable en solution aqueuse. Les tensioactifs de cette classe sont reconnus par leurs pouvoirs moussant et émulsifiant tels les composés polyéthoxylés (**Kumar et Mandal., 2016**).

### 3.2.4 Tensioactifs amphotères

Ces tensioactifs ont la particularité d'avoir les deux caractères anionique et cationique dans une même molécule qui sont caractérisés par leurs pouvoirs moussant et détergent, tels les phospholipides par exemple (Nakaman, 2017)

### 3.2.5 Tensioactifs naturels (biosurfactants)

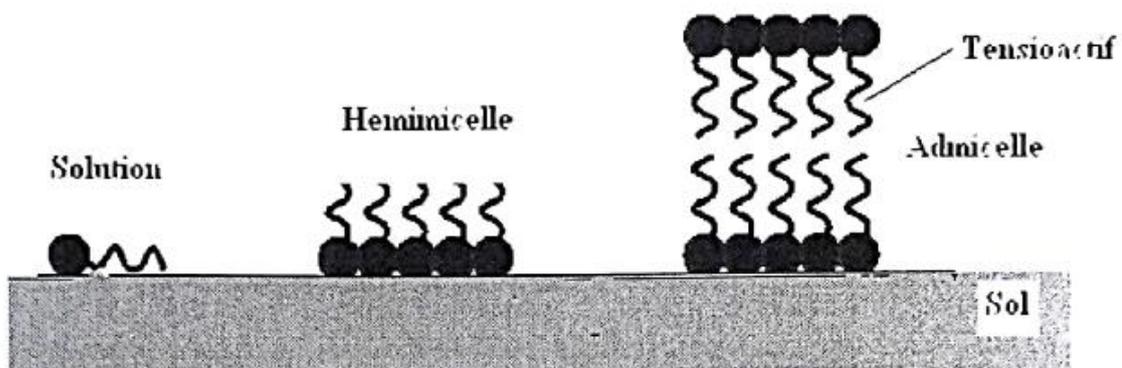
Les biosurfactants sont préférés aux surfactants synthétiques (Lin et al., 1994) par le fait qu'ils présentent une grande diversité structurale, ce qui élargit leurs domaines d'application et leur biodégradabilité. Les biosurfactants sont également plus économiques (Lin et al., 1994) et moins sensibles aux températures et pH extrêmes ainsi qu'à la salinité (Singer, 1985).

## 3.3 Propriétés des tensioactifs

### 3.3.1 Adsorption

Les tensioactifs sont utilisés dans la dépollution des sols contaminés par les hydrocarbures car ils ont tendance à s'adsorber sur l'interface sol/phase aqueuse (Schick, 1987). Ce phénomène conduit à une réduction de la concentration du tensioactif dans la phase aqueuse (Li, 2016) et affecte l'efficacité du lavage (Amirianshoja et al., 2013 ; Kang et Jeong, 2015 ; Ishiguro et Koopal, 2016).

En général, les tensioactifs non ioniques et anioniques sont reconnus par leur faible adsorption (Schick, 1987 ; Zhang et al., 2009), et sont alors utilisés pour le traitement des sols contaminés par les hydrocarbures. A l'inverse, les tensioactifs cationiques sont déconseillés, à cause de leur forte tendance à s'adsorber sur les argiles (Somasundaran et Krishnakumar, 1997 ; Sánchez-Martin et al., 2008).



**Figure 5:** Représentation schématique de l'adsorption d'un tensioactif sur un sol (West et Harwell, 1992)

### 3.3.2 Concentration micellaire critique (CMC)

La concentration micellaire critique (CMC) est la concentration à partir de laquelle un composé tensioactif s'auto-associe sous forme de micelles en solution aqueuse (Larpen, 1995). Les chaînes hydrophobes constituent le cœur de la micelle et les têtes polaires sont en contact avec de l'eau.

En considérant l'adsorption des tensioactifs sur des matrices solides, la notion de la concentration micellaire critique en phase solide (CMC<sub>S</sub>) peut être calculée à partir de l'équation suivante (Ahn et al., 2008) :

$$CMC_{S} = \frac{m_s \cdot q_{max}}{V_1} + CMC$$

Ou:

$m_s$ : Masse du solide (Kg)

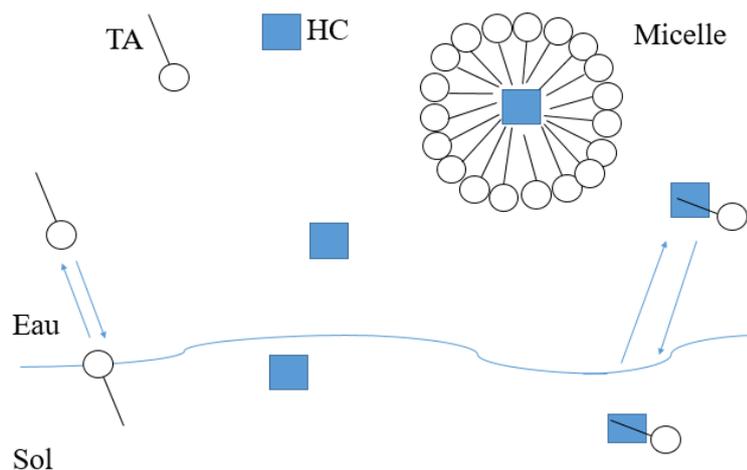
$q_{max}$  : Concentration maximale de tensioactif (TA) adsorbé sur le solide (mol.Kg<sup>-1</sup>)

$V_1$  : Volume de la solution (L)

CMC et CMC<sub>S</sub> : CMC du TA en absence et en présence du solide (mol.L<sup>-1</sup>)

### 3.4 Mode d'action des tensioactifs dans le procédé de lavage

Dans les systèmes sols contaminés/eau (figure 6), les tensioactifs s'adsorbent sur le sol ou agrégés sous forme de micelle dans la phase liquide.



**Figure 6:** Représentation schématique du partage des hydrocarbures dans un système sol/eau (Edwards et al, 1994).

Les tensioactifs agissent par deux mécanismes : la mobilisation et la solubilisation (Piére et al.,2004).

#### **3.4.1 Mobilisation**

La mobilisation est basée sur la capacité d'un tensioactif à diminuer la tension interfaciale entre la phase organique et l'eau. A l'échelle des pores, la réduction de la tension interfaciale fait diminuer les forces capillaires piégeant la phase organique hydrophobe (Davies et al., 1963 ; Shah et Schechter, 1977 ; West et harwell, 1992).

#### **3.4.2 La solubilisation**

Ce mécanisme est basé sur la capacité du tensioactif à augmenter la solubilité d'un composé hydrophobe. Selon plusieurs auteurs (Chun et al., 2002; Zhu et al., 2003; Zhao et al., 2005; Paria et Yuet, 2006), la solubilisation est le mécanisme privilégié dans les différentes techniques de lavage.

## Partie 2:Etude expérimental

# Chapitre 4:

---

Matériels et méthodes

Cette partie est consacrée à la présentation des différents matériels, produits et méthodes d'analyses utilisées pour la caractérisation du sol et l'efficacité du traitement ainsi que la description des protocoles expérimentaux réalisés (en batch et en colonne) pour le lavage du sol contaminé par des hydrocarbures à l'aide d'un surfactant, le Tween 80.

#### **4.1 Sol**

Le sol utilisé dans notre étude a été prélevé d'une zone contaminée à l'est d'Alger, selon la norme AFNORX31100 à une profondeur de 20 cm. Le sol a été transféré au laboratoire et a été tamisé (0,8 mm) après séchage à l'air libre et homogénéisé par la méthode de quartage. Le sol a été conservé à une température de 4°C jusqu'à son utilisation et traitement.

##### **4.1.1 pH**

Le pH du sol est déterminé selon la norme (NF ISO 10 390) comme suit : 5g de sol sont mélangés avec 50 ml d'eau distillée. Le mélange eau/sol est agité pendant quelques minutes, puis laissé reposer pendant 2 heures. La lecture est effectuée à l'aide d'un pH-mètre (HANNA, modèle pH 211) (**annexe 1**).

##### **4.1.2 Humidité**

L'humidité du sol est déterminée selon la norme (NF X 31-102). Le principe est un séchage à l'étuve à 105° C d'une masse donnée de l'échantillon du sol pendant 24 heures (**annexe 1**).

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

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

Avec :

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

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

Hu : taux d'humidité (%).

##### **4.1.3 Carbone organique total**

Le carbone organique total est déterminé selon la méthode du centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (MA. 405 – C 1.1). La détermination du carbone organique du sol se fait par oxydation à chaud avec une solution de bichromate de potassium en milieu sulfurique (source de chaleur). La quantité de bichromate doit être en excès par rapport à la quantité nécessaire à l'oxydation du carbone organique du sol. L'excès de

bichromate de potassium qui n'a pas réagi est ensuite titré par une solution de sulfate ferreux en présence de ferroïne (**annexe 1**).

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

$$C = \frac{(A - B) * 10 * 0.004 * 100}{P * A}$$

où

C : concentration de carbone organique (% C);

A : volume de sulfate ferreux utilisé pour le témoin (ml);

B : volume de sulfate ferreux utilisé pour l'échantillon (ml);

10 : volume de bichromate ajouté initialement;

0,004 : nombre de g de C par ml de bichromate;

P : poids de l'échantillon titré exprimé sur base sèche (g);

100 : facteur pour obtenir un pourcentage

#### 4.1.4 Matière organique

La matière organique est mesurée selon la norme (NF-X31 071). Un échantillon de sol d'une masse bien précise est placé dans un bécher et mis dans l'étuve à 105°C pendant une heure, ensuite l'échantillon est introduit dans un four à 550°C pendant 20 minutes (**MA. 315 – DCO 1.0**) (**annexe 1**), la matière organique totale est égale par :

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

Avec :

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

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

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

MO : Matière organique en pourcentage (%)

#### 4.1.5 DCO

La matière oxydable contenue dans un échantillon est oxydée par chauffage à reflux en milieu fortement acide avec une quantité connue de bichromate de potassium en milieu acide (pH < 2) selon la méthode du centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (**MA. 315 – DCO 1.0**).

La consommation d'oxygène par l'échantillon provoque un changement de couleur dont l'absorbance à 600 nm est proportionnelle à la quantité de bichromate de potassium réduit et se mesure en équivalent d'oxygène.

Prélever un échantillon représentatif dans un contenant de plastique ou de verre.

Acidifier l'échantillon à  $\text{pH} < 2$  à l'aide d'une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Pour la DCO dissoute, filtrer l'échantillon avant de l'acidifier. Conserver les échantillons à  $4^\circ\text{C}$ . Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 28 jours (**annexe 1**).

#### 4.1.6 Hydrocarbures pétroliers totaux (HPT)

Les hydrocarbures pétroliers totaux dans le sol sont déterminés par gravimétrie, une extraction des hydrocarbures du sol est réalisée au préalable dans un extracteur ultrason (Wisd WB-11) à une température de  $40^\circ\text{C}$  en utilisant du dichlorométhane comme solvant en effectuant un bi-lavage. Le mélange (dichlorométhane + extrait) est filtré au préalable et la détermination des hydrocarbures totaux (TPH) se fait par pesée après évaporation de l'extrait recueilli par rotavapor (BÜCHI Labortechnik AG R-II) (**annexe 1**).

Hydrocarbures dans la phase liquide sont déterminés par les méthodes de DCO (4.6) et de COT (4.4)

#### 4.2 Tween 80

Le tensioactif utilisé dans cette étude est le polysorbate80 (IUPAC) connu sous le nom de Tween80. C'est un tensioactif émulsifiant non ionique, souvent utilisé dans les aliments et les cosmétiques, de couleur jaune visqueux et hydrosoluble (**Chou et al., 2005**).

Le polysorbate 80 est dérivé de sorbitanpolyéthoxylé et d'acide oléique. Les groupes hydrophiles de ce composé sont des polyéthers, également connus sous le nom de groupes polyoxyéthylène, qui sont des polymères d'oxyde d'éthylène. Dans la nomenclature des polysorbates, la désignation numérique qui suit le polysorbate fait référence au groupe lipophile, en l'occurrence l'acide oléique.

**Tableau 1:** Propriétés du Tween 80 (Khelladi, 2011)

Aspect physique et couleur	Liquide jaune visqueux
Masse molaire	$1310 \text{ g.mole}^{-1}$
Solubilité dans l'eau	Très soluble
$\text{CMC}_{\text{théorique}}$	0,012 mM
Point de trouble	$65^\circ\text{C}$
Densité à $20^\circ\text{C}$	1,06-1,09 g/L
Pureté	99.0 %

Fournisseur	Scharlab S.L (Spain)
-------------	----------------------

### 4.3 . Dispositifs expérimentaux

#### II.3.1 Mode batch

Le dispositif expérimental utilisé dans cette partie est un Jar test à six postes permettant d'aligner une rangée de béciers de même capacité soumis à la même vitesse d'agitation.

Ce sont des béciers d'une capacité de 1L contenant entre 10 et 50g de sol contaminé avec 250 ml d'eau distillée additionnée ou non de Tween 80 selon les différents essais.

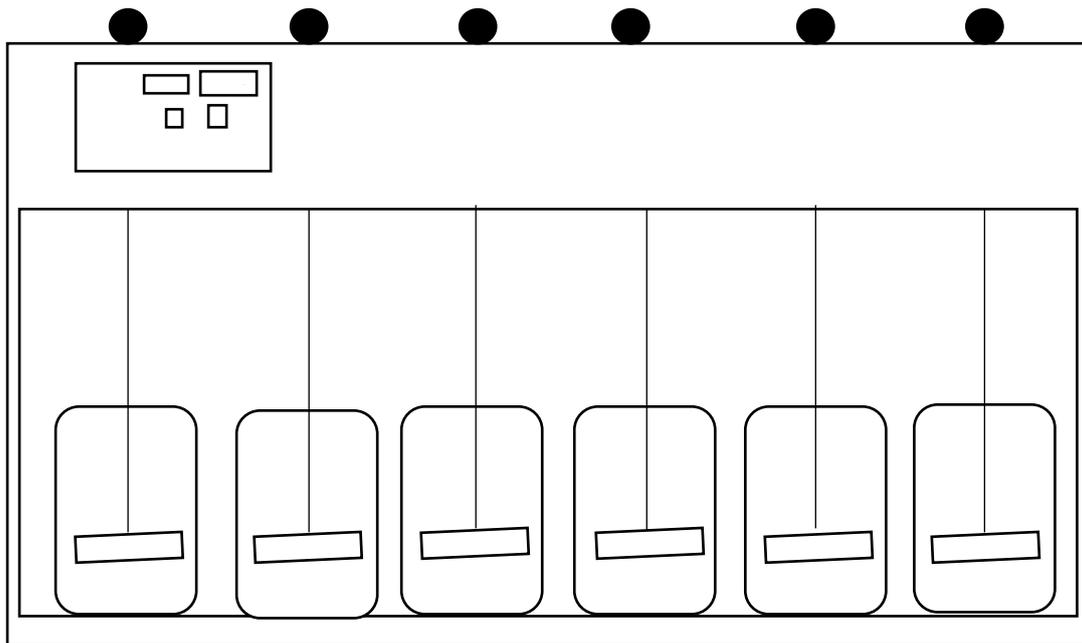


Figure 7 : Schéma représentatif du Jar tes

#### III.2 Mode colonne

Ce sont des colonnes en verre de 2,5cm de diamètre (D) et de hauteur (L) comprise entre 50 et 72cm. Un rapport  $L/D \geq 3$ , recommandé dans la littérature, a été adopté ( $D_p/D = 19.2 \cdot 10^{-9}$ ) pour limiter les effets de parois. (Bourane, 2013).

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

Le sol est introduit dans la colonne de lavage muni dans sa partie inférieure d'une grille en acier surmontée d'un filtre sur laquelle repose des billes de verre (2cm). Le filtre permet la

rétenion des fines particules tandis que la couche de billes de verre permet une bonne dispersion du soluté dans la colonne du sol dans le cas de la saturation et une homogénéisation du débit à la sortie. Différentes masses de sol et par conséquent différentes hauteurs de sol ont été utilisés avec une porosité de 0.4.

Après saturation de la colonne de sol avec de l'eau distillée, le lavage du sol est opéré en présence du Tween 80 en utilisant deux débits.

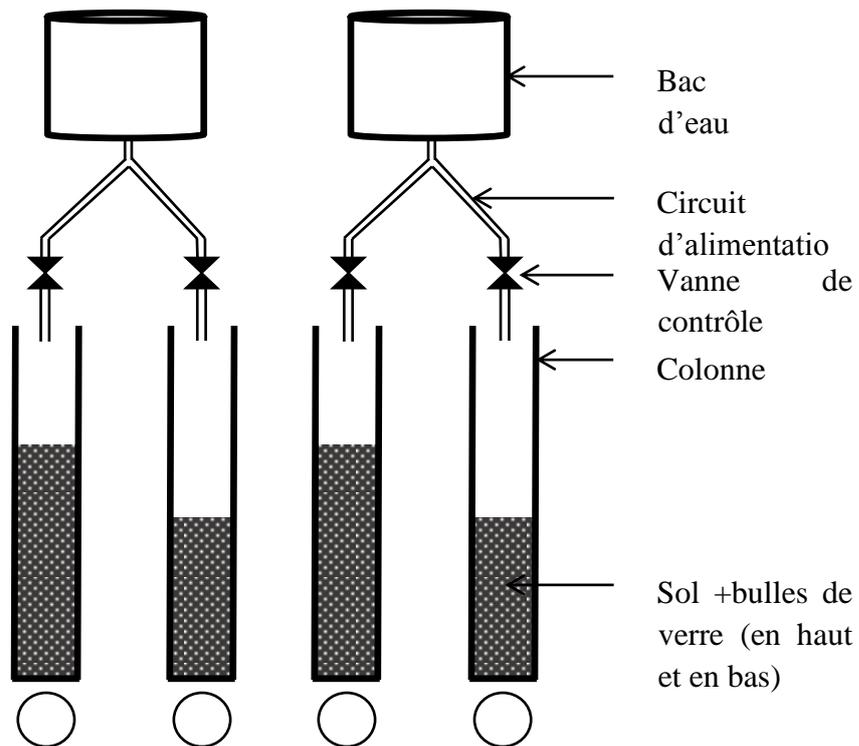


Figure 8 : Schéma représentatif des colonnes

# Chapitre 5:

---

Résultats et discussion

La pollution des sols par les hydrocarbures est reconnue comme un problème majeur depuis de nombreuses années. L'impact environnemental de ces molécules hydrophobes aux effets toxiques (mutagènes et cancérigènes) rend nécessaire la décontamination des sites concernés. De nombreuses techniques ont été mises au point ou appliquées pour s'attaquer à son élimination du sol. Parmi ces techniques, le lavage des sols à l'aide d'agents tensioactifs.

L'objectif de ce travail est d'étudier l'efficacité du procédé de lavage à éliminer les hydrocarbures présents dans un sol contaminé par les hydrocarbures en utilisant un solubilisant non toxique, le Tween80. l'influence de quelques paramètres physico-chimiques

Deux protocoles ont été retenus pour cette étude. Il s'agit d'une part, d'un traitement en milieu dispersé (batch) et d'autre part d'un traitement en continu (colonne).

Dans une première étape, nous caractériserons le sol à étudier à partir de la détermination des paramètres physico-chimiques et du taux de pollution (TPH).

L'étude de l'efficacité du lavage en mode dispersé portera essentiellement sur l'influence de divers paramètres (rapport liquide/solide, vitesse d'agitation et la concentration de tensioactif) pour déterminer notamment la dose optimale de surfactant à mettre en œuvre.

Le procédé de lavage du sol en colonne portera essentiellement sur l'influence de la hauteur de sol, du débit de la solution de lavage et la concentration en Tween 80.

Le suivi de l'efficacité des deux traitements sera effectué en déterminant les concentrations des hydrocarbures dans l'eau et dans le sol à partir de la détermination des TPHs et la DCO.

Le taux d'enlèvement des hydrocarbures du sol à partir de la détermination des TPHs est donné par l'équation suivante:

$$\text{Taux d'élimination (\%)} = \frac{[TPH]_0 - [TPH]}{[TPH]_0} * 100$$

Avec:

[TPH]<sub>0</sub>: concentration initiale des hydrocarbures totaux du sol ;

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

### 5.1 Caractérisation physico-chimique du sol

Les résultats des différentes analyses et mesures effectuées sur le sol qui a été utilisé dans ce travail se trouvent dans le tableau 2 :

**Tableau 2** : Caractéristiques physico-chimiques du sol

pH à T=17,9°C	7,29
Hu (%)	4,03
MO (%)	15,27
CO (%)	9,95
DCO (mg/g)	76,68
TPH (g/kg)	84,9
Masse volumique (Kg/m <sup>3</sup> )	1540
Diametre des particules(µm)	76,5
Porosité (%)	40

Le pH de sol est légèrement alcalin dans l'intervalle optimal de la biodégradation (5 < pH < 9), et est donc favorable pour le développement et la croissance microbienne (**Gray, 2000**).

### 5.2 Mode batch

Dans une première étape un lavage à l'eau a été réalisé en faisant varier le rapport liquide/solide(L/S) pour un volume d'eau constant de 250 ml et la vitesse d'agitation.

A l'issue des résultats de la solubilisation des hydrocarbures du sol par l'eau, le rapport (L/S) a été fixé égal à 10/1 (w/v) pour le lavage du sol par tensioactif. Dans cette deuxième étape, nous avons fait varier la concentration de tensioactif et la vitesse d'agitation. L'ensemble des expériences est résumé dans le tableau 3.

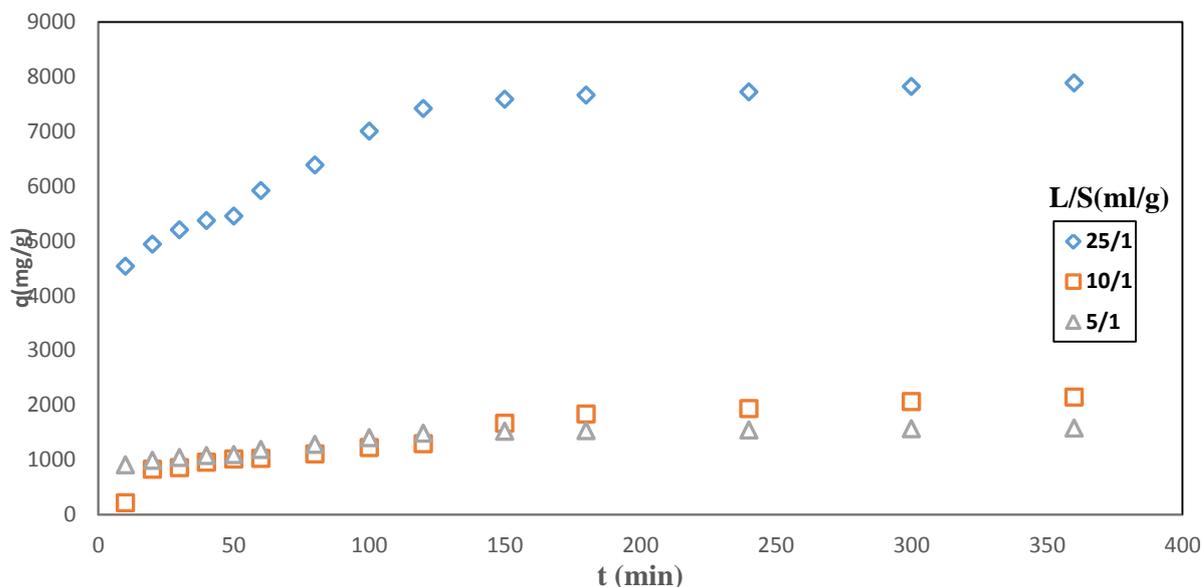
**Tableau 3 :** Récapitulatif des essais en batch Pour le lavage du sol

Lavage	Paramètres étudiés	Domaine d'étude
A l'eau (sans tensioactif)	Rapport solide/liquide (g/mL)	1/25, 1/50 et 2/10
	Vitesse d'agitation (rpm)	50, 100 et 150
Avec Tween80	Concentration du tensioactif	1CMC - 30CMC - 100CMC- 200CMC - 400CMC - 600CMC
	Vitesse d'agitation (rpm)	50, 100 et 150

### 5.2.1 Lavage à l'eau

#### 5.2.1.1 Rapport liquide/solide

Le suivi de la solubilisation des hydrocarbures du sol par l'eau a été réalisé à partir des mesures temporels de la DCO. Les résultats d'essais de lavage du sol, effectués pour différents rapports liquide/solide (25/1,10/1 et 5/1.) et une vitesse d'agitation de 50 tr/min ont présentés dans la figure 9.



**Figure 9 :** Evolution temporelle de la solubilité des hydrocarbures du sol dans l'eau pour différents rapport L/S

Les courbes suivent la même allure pour les différents rapports étudiés. La solubilisation des hydrocarbures est rapide durant les deux premières heures pour ensuite évoluer lentement et se stabiliser. Par ailleurs, pour le rapport L/S (25/1), la solubilisation est plus importante comparée à celle obtenue pour des L/S de 10/1 et 5/1.

Nous avons pris le rapport L/S 10/1 pour la suite de notre travail. Ce rapport est un rapport moyen d'après les résultats

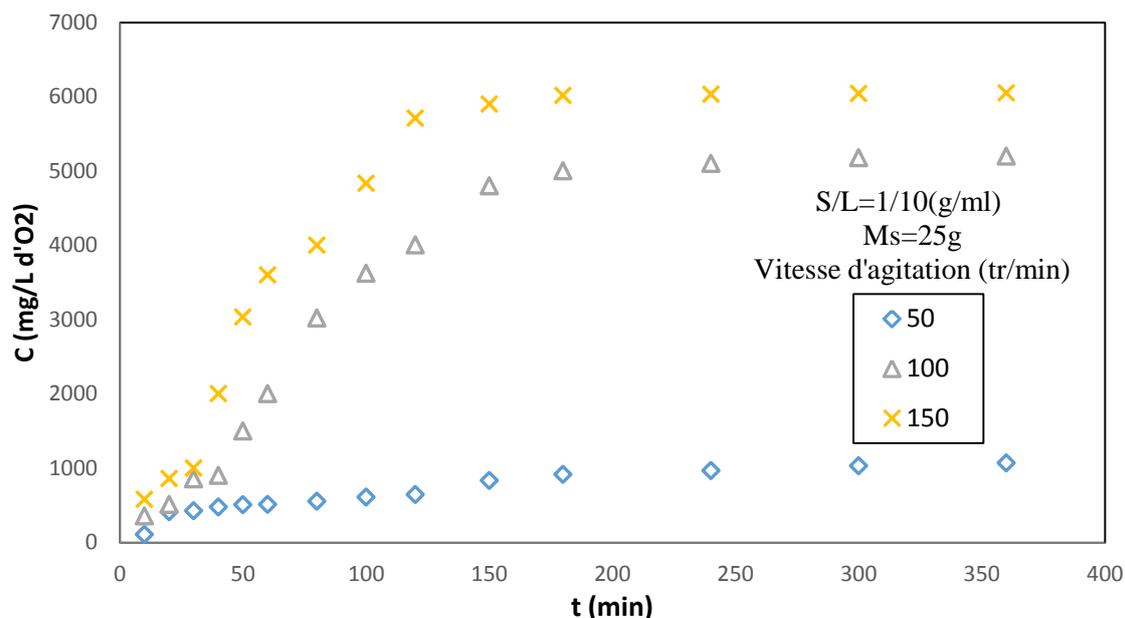
### 5.2.1.2 Vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est un paramètre très important dans le processus de lavage. Son augmentation entraîne un mouvement plus intense des particules de sol favorisant le détachement des hydrocarbures de la surface des particules du sol. L'étude de l'influence de la vitesse d'agitation sur l'extraction des hydrocarbures du sol (figure 10) met en évidence que l'intensification de l'agitation augmente significativement la quantité d'hydrocarbures qui passent dans la phase liquide (solubilisation) des hydrocarbures du sol. Au-delà de 100 tr/min, l'influence de l'augmentation de la vitesse d'agitation est moindre.

En effet, l'augmentation de la vitesse d'agitation est responsable du renouvellement de surface de contact sol contaminé/molécules d'eau par conséquent favorise le relarguage des hydrocarbures du sol. Ce résultat est en parfaite accord avec ceux de la littérature, **Peng et al (2011)** et **Baziar et al (2013)** trouvent que la collision entre particules de sol contaminé entre elles et avec les molécules d'eau est plus importante pour des vitesses d'agitations élevées, générant la libération des molécules des hydrocarbures liées à la phase solide du sol.

La quantité d'hydrocarbures qui passent dans la phase liquide atteint une valeur maximale à partir du temps de contacte 150 min.

Les faibles quantités sont observées pour la vitesse d'agitation de 50 tr/min



**Figure 10 :** Variation de la concentration des hydrocarbures dans l'eau en fonction du temps à différentes vitesses d'agitation.

### 5.2.2 Lavage par tensioactif

Dans ce qui va suivre nous utiliserons une masse de 25g de sol contaminé pour 250mL de solution de tensioactif. Le mélange réactionnel est alors agité pendant 6h et des prélèvements sont effectués pour étudier l'efficacité du lavage à partir de suivi de l'évolution temporelle de la DCO dans la solution et la mesure des TPHs dans le sol à la fin de traitement. Un jar test à six postes est utilisé. Nous nous intéresserons à l'influence de la concentration en surfactant et de la vitesse d'agitation. Différentes concentrations en surfactant se rapportant à la CMC (1, 30, 100, 200, 400 et 600) seront utilisées pour différentes vitesses d'agitation de 50, 100 et 150 tr/min.

#### 5.2.2.1 Effet de la vitesse d'agitation

Les figures 11, 12, 13, 14, 15 et 16 représentatives de l'effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction des hydrocarbures possèdent la même allure. Au départ nous avons un taux de relargage important qui augmente rapidement dans le temps. Par la suite, nous observons une évolution lente jusqu'à atteindre une concentration maximale. En changeant la vitesse d'agitation nous obtenons à peu près la même efficacité d'extraction, un léger décalage entre les courbes à différentes vitesses d'agitation qui peut être considéré négligeable. Ce qui nous conduit à déduire que la vitesse d'agitation affecte peu le pouvoir d'extraction.

Pour le cas des concentrations en Tween 80 100 et 200 CMC, certaines erreurs de mesures ne sont pas à négliger.

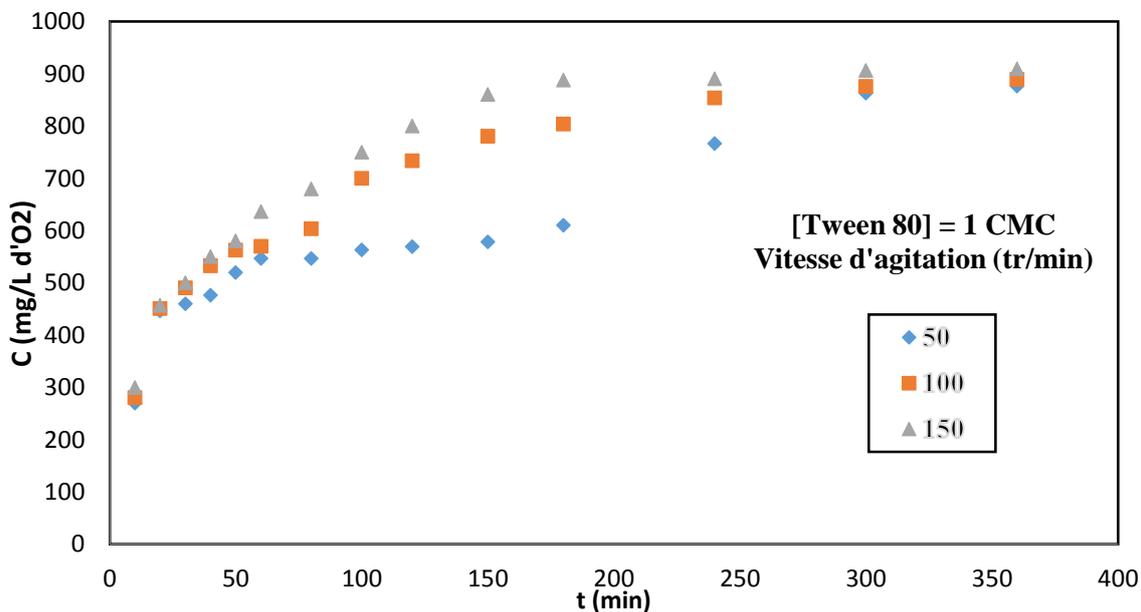


Figure 11 : Influence de la vitesse d'agitation sur l'extraction des hydrocarbures

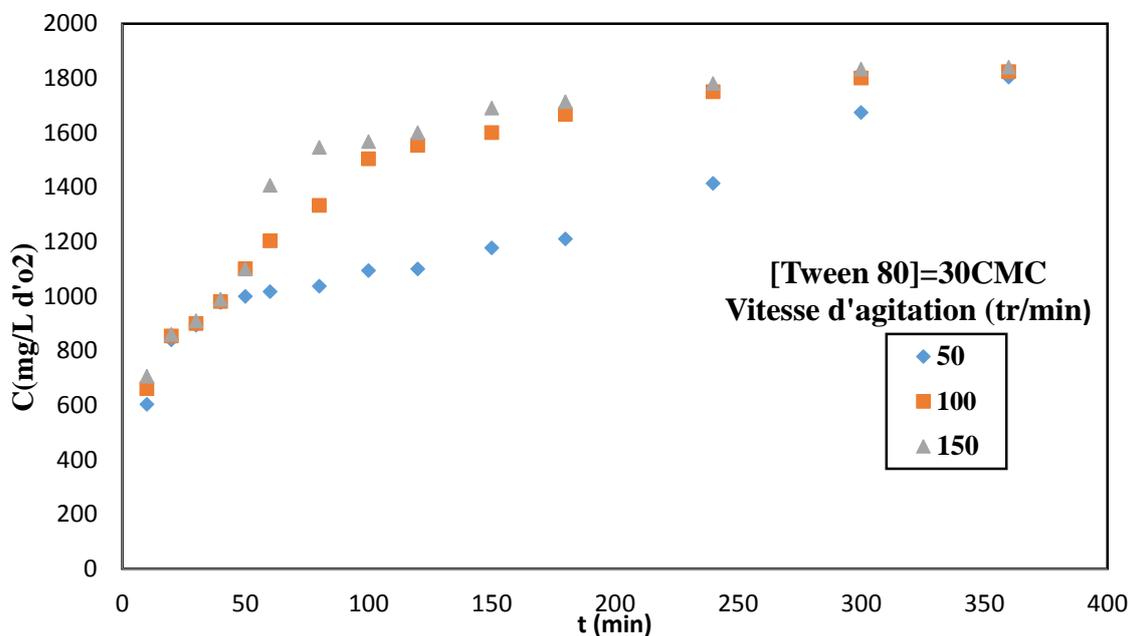


Figure 12 : Influence de la vitesse d'agitation sur l'extraction des hydrocarbures

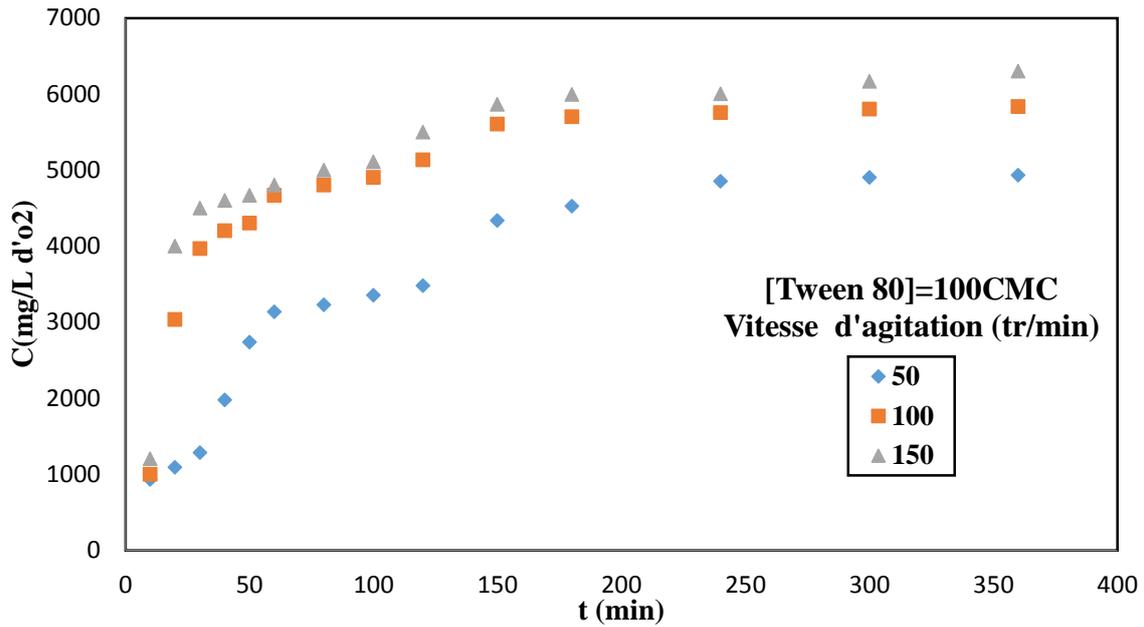


Figure 13 : l'influence de la vitesse d'agitation sur l'extraction des hydrocarbures.

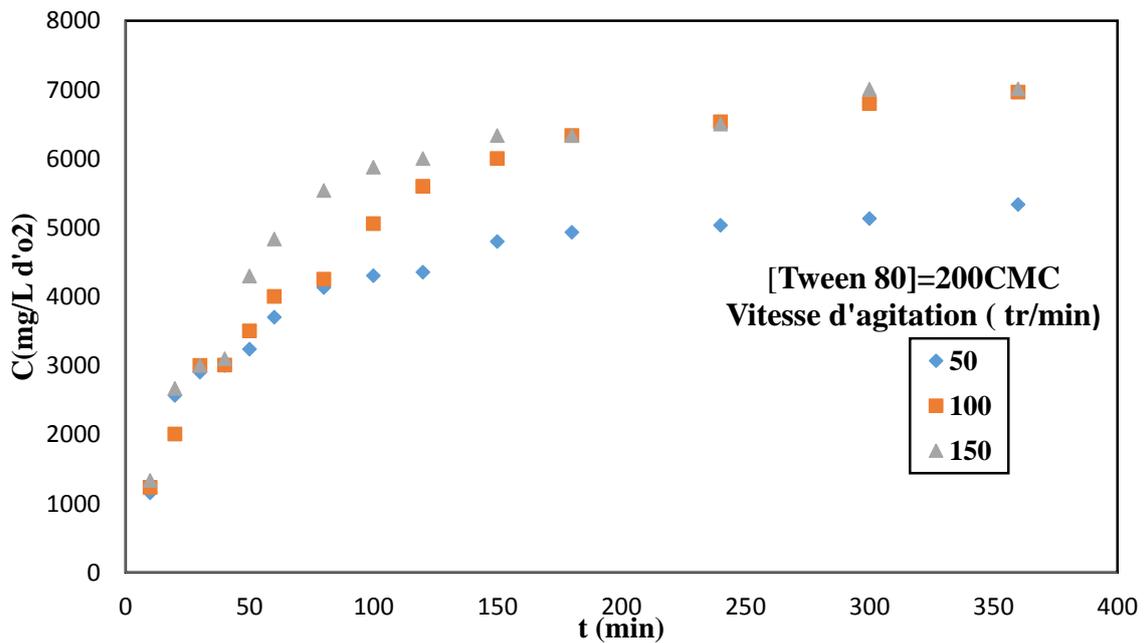


Figure 14 : l'influence de la vitesse d'agitation sur l'extraction des hydrocarbures.

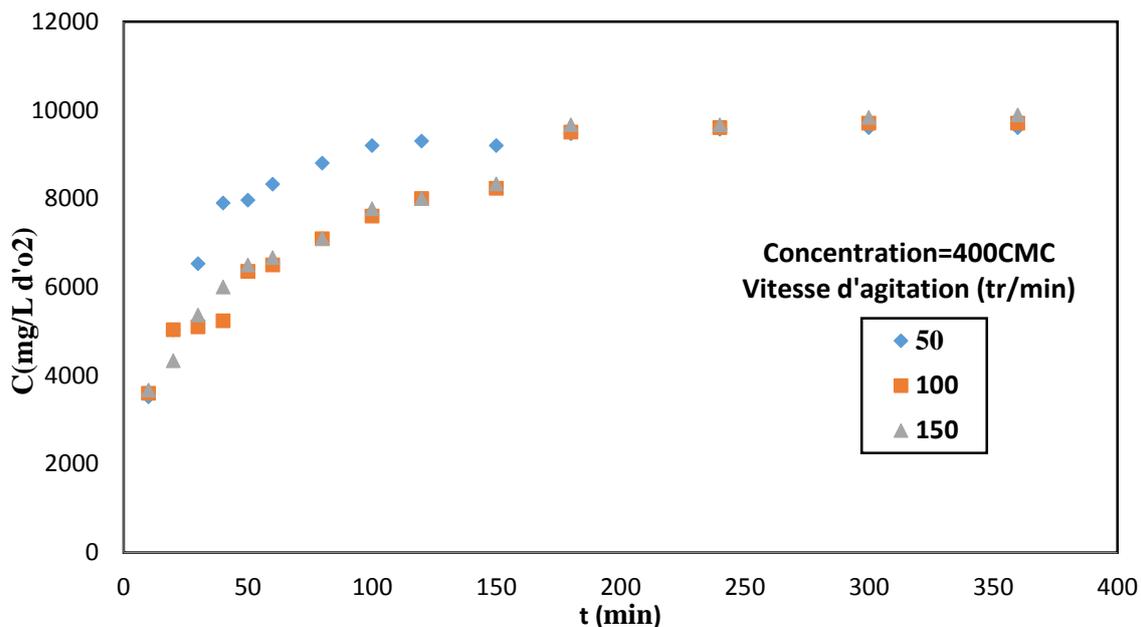


Figure 15 : l'influence de la vitesse d'agitation sur l'extraction des hydrocarbures.

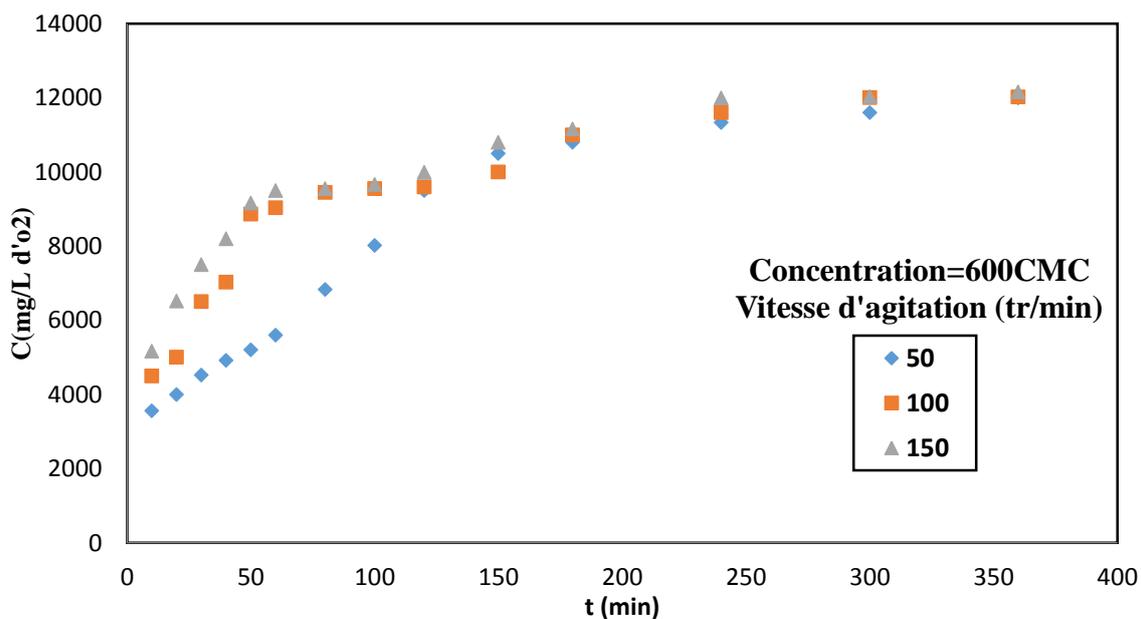


Figure 16 : Influence de la vitesse d'agitation sur l'extraction des hydrocarbures.

5.2.2.2 Effet de la concentration de tensioactif

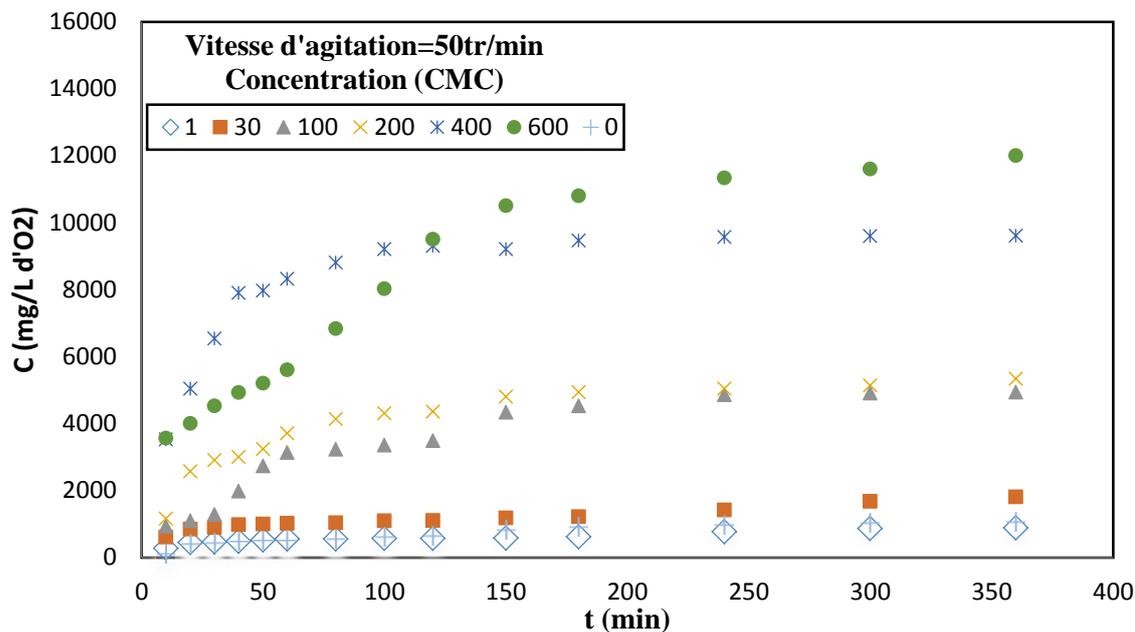


Figure 17 : Influence de la concentration sur l'extraction des hydrocarbures.

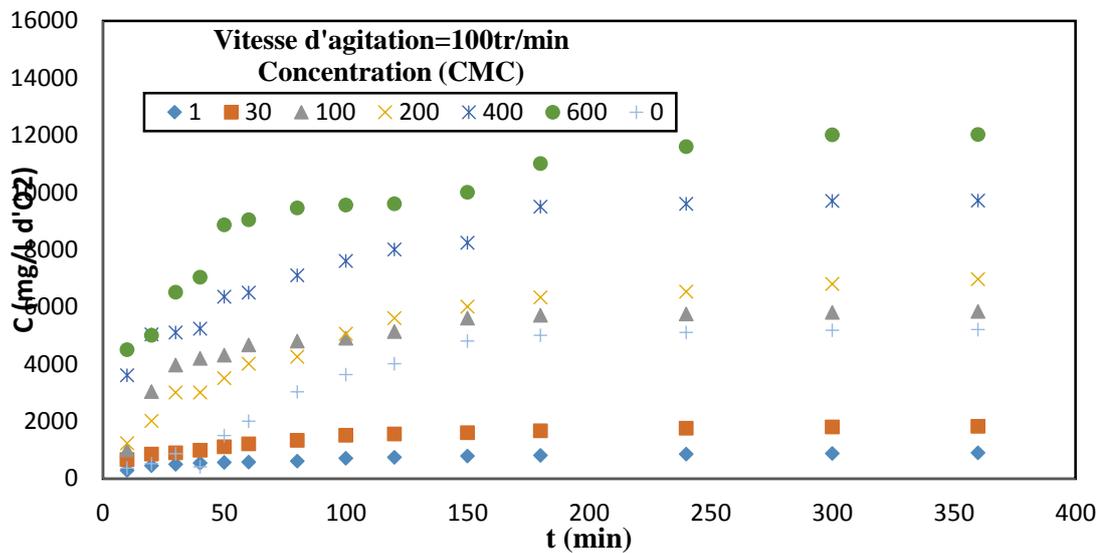
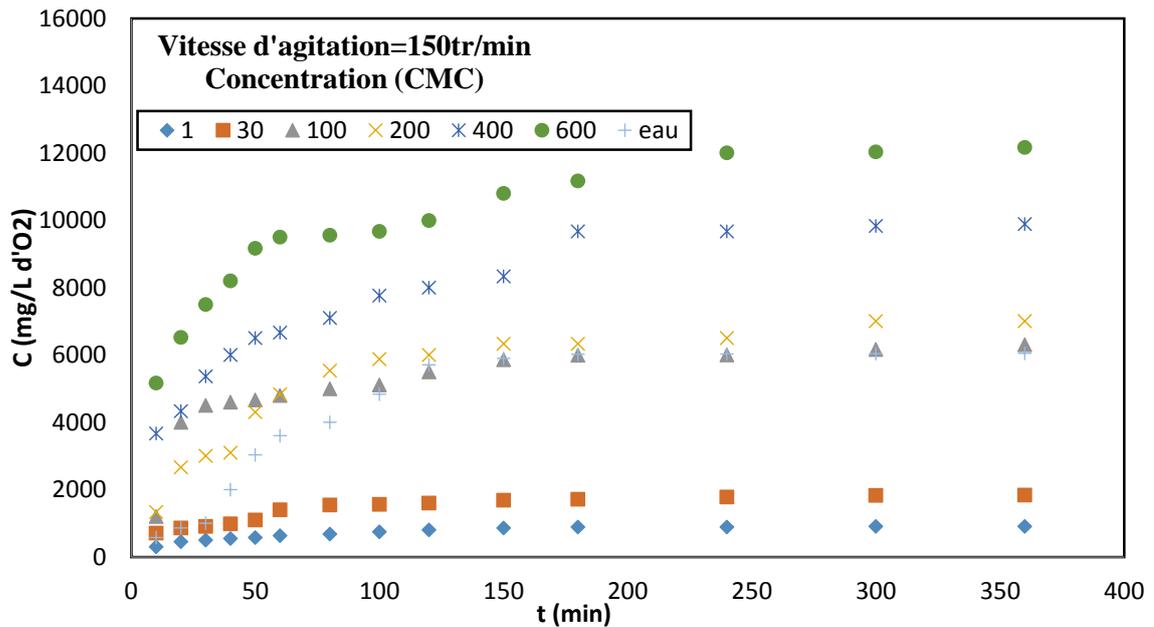


Figure 18 : Influence de la concentration sur l'extraction des hydrocarbures



**Figure 19 :** Influence de la concentration sur l'extraction des hydrocarbures

On remarque que le relargage des hydrocarbures du sol est négligeable pour des concentrations de surfactant de 1 et 30CMC. Ceci peut être expliqué par le fait qu'aux faibles concentrations, la nature amphiphile du surfactant permet son adsorption sur la matrice solide (Muherie et Junin, 2009) et aboutit à une réduction de la concentration de tensioactif dans la phase aqueuse d'où une diminution de l'efficacité d'extraction (Franzetti et al., 2006).

L'augmentation de la dose de tensioactif améliore de façon significative l'efficacité de lavage du sol qui est d'autant plus importante que la concentration est grande. En effet, une fois la concentration en tensioactif adsorbé sur la surface du sol est maximale, l'addition supplémentaire de tensioactif contribuera efficacement au processus de solubilisation des hydrocarbures du sol.

Le taux de relargage est maximal, en référence à la concentration des hydrocarbures solubilisés présent dans la solution, pour une teneur de tween de 600CMC.

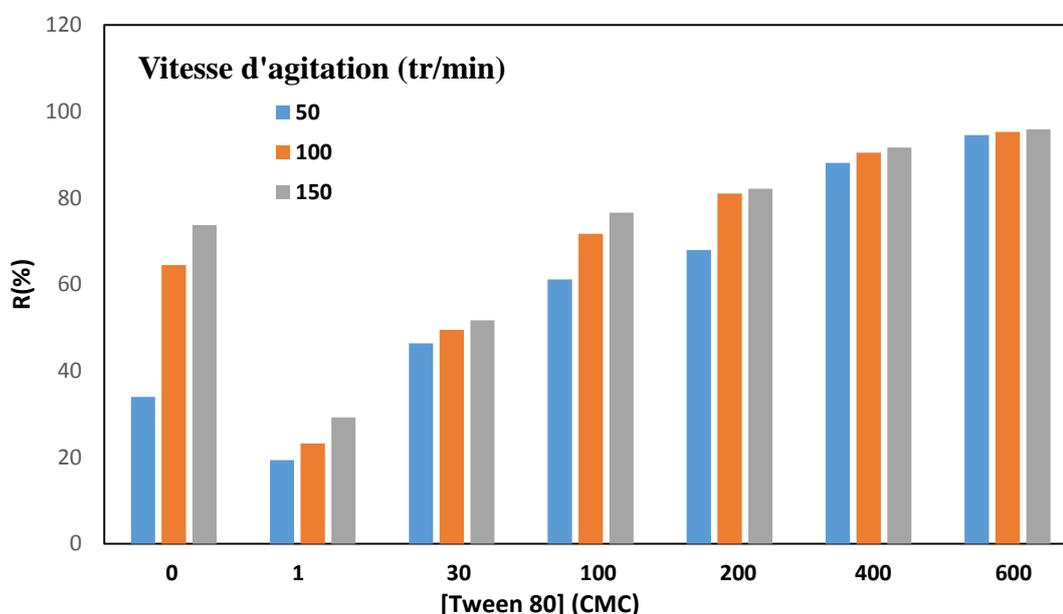
La comparaison des résultats de lavage en absence et en présence de Tween 80 met en évidence une efficacité de solubilisation des hydrocarbures à l'eau de même ordre de grandeur pour une solution de Tween 80 de 100 CMC pour des vitesses d'agitation élevées de 100 et 150 tr/min. Nous pouvons conclure d'après les figures 17, 18 et 19 que le lavage à l'eau donne une efficacité supérieure par le tensioactif aux concentrations CMC et 30CMC pour les vitesses d'agitation 100 tr/min et 150 tr/min. Alors que pour la vitesse d'agitation

50 tr/min l'efficacité d'extraction par l'eau peut être considérer la même que celle de la CMC (faible variation).

**Sheng Peng et al (2011)** ont étudié l'élimination des HAP en utilisant le TW80 pour différentes vitesses d'agitation et de concentration en surfactant, le rapport L/S. Ils ont montré que les meilleurs résultats de relargage des HAPs étudiés sont obtenus pour une vitesse d'agitation de 250 tr/min, un temps de lavage 60 min, un rapport L/S de 10:1 et une concentration de 400CMC.

### 5.2.3 Hydrocarbures dans le sol

La détermination des teneurs résiduelles en TPH dans le sol à la fin du traitement a été réalisée après filtration et séchage et extraction. Les résultats des mesures de TPHs sont illustrés dans la figure 20.



**Figure 20 :** Evolution du rendement d'élimination en fonction de la concentration en tensioactif Tween 80 à différentes vitesses d'agitation.

L'examen de la figure 20 montre une évolution croissante du taux l'élimination des hydrocarbures pétroliers du sol avec la concentration de tensioactif. Le taux le plus faible est constaté pour la concentration tween 80 égale à 1 CMC, tandis que le taux le plus élevé de 95,9% est observé pour une concentration de 600 CMC. Toutefois au-delà de 400CMC, l'augmentation de la teneur en Tween se traduit par une faible augmentation (4,6%) l'efficacité de lavage.

Le taux de solubilisation ou relargage des hydrocarbures de sol par tensioactif est peu affecté par l'intensité de l'agitation dans le domaine d'étude (50 – 150 tr/min), indépendamment de la teneur en tensioactif. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus dans le cas des suspensions étudiés en mode batch (voir 5.2.2.1 et 5.2.2.1)

A l'inverse, dans le cas du lavage à l'eau, l'intensité d'agitation est un facteur limitant. En effet, l'efficacité augmente avec la vitesse d'agitation. On observe des augmentations de l'efficacité de lavage de 30% et 117% lorsqu'on passe de 50 à 100 et 150 tr/min et un taux d'élimination maximale des TPHs du sol de 74%. Au vu de ces résultats, un procédé de lavage à l'eau seule peut être recommandé comme prétraitement de dépollution pour réduire la teneur en hydrocarbures du sol et ainsi faire des économies sur les quantités de tensioactif à consommer.

En comparant les taux obtenus par le lavage au tensioactif et à l'eau, nous constatons que le lavage à l'eau seule donne une efficacité d'extraction supérieure à celle obtenue en présence de tensioactif pour des concentrations de 1 et 30CMC pour les vitesses d'agitation 100 tr/min et 150 tr/min et dans le même ordre de grandeur que celle obtenue pour 100 CMC.

**Hernández-Espriú et al (2013)** ont obtenu un taux d'élimination du test de contrôle sans surfactant (avec l'eau) de 40%.

Des résultats similaires ont été observés par **Sheng Peng et al. (2011)** qui ont trouvé un taux d'élimination par le Tween 80 dans les conditions optimales (vitesse d'agitation 250 tr/min, concentration du tensioactif 400CMC, L/S = 10:1 et temps de lavage égal à 60min) de 83%.

### **5.3 Mode continu en colonne**

Dans cette partie, le lavage du sol est effectué en continu dans des colonnes alimentées par un bac de stockage de la solution de Tween 80. Nous nous intéresserons en particulier à l'influence de débit, la concentration de Tween 80 injectée et la hauteur de sol. Les concentrations de tensioactif de 5 et 500CMC, les hauteurs du sol dans la colonne sont de 10 et 20 cm et les débits de 1.7 et 3.4 ml./min ont été adoptés. Le suivi de l'efficacité de traitement, pour les différents essais, a été réalisé à partir de la détermination des DCO dans le percolat jusqu'à saturation de la colonne correspondant à un débit de sortie nul.

5.3.1 Effet de la hauteur et de la concentration

Il ressort des figures 21 et 22 que les courbes de percés présentent la même allure indépendamment de la hauteur du sol, du débit et de la concentration. L'augmentation de la concentration du Tween 80 améliore l'efficacité de la solubilisation des hydrocarbures du sol lorsqu'on passe de 5 à 500 CMC pour des débits respectifs de 1,7 et 3,4 ml/min.

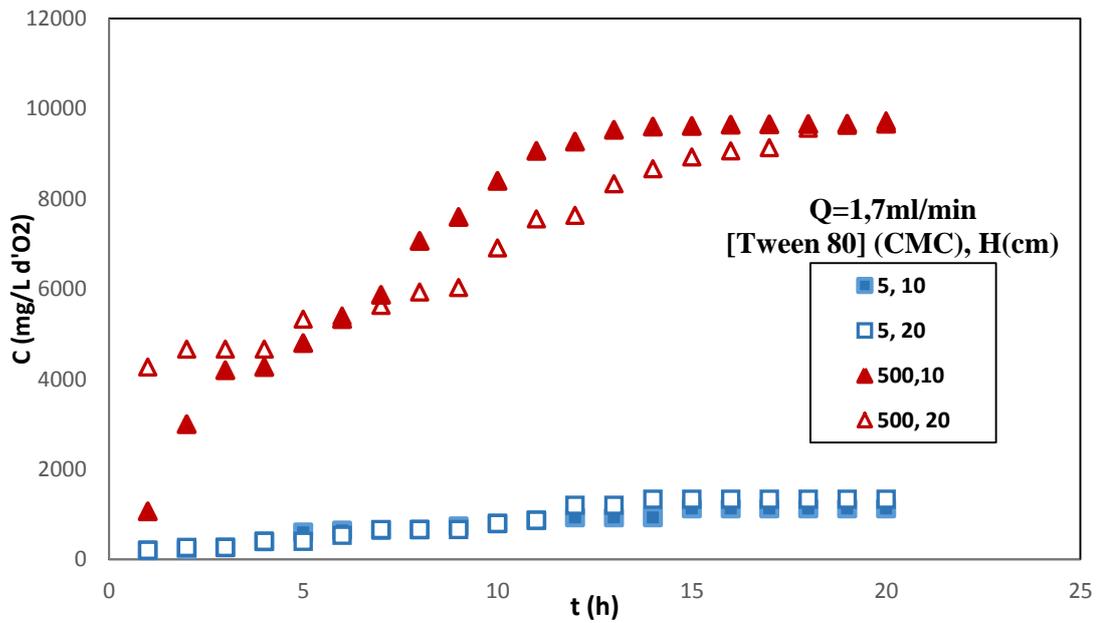


Figure 21 : Effet de la concentration du tensioactif et de la hauteur sur l'extraction des hydrocarbures.

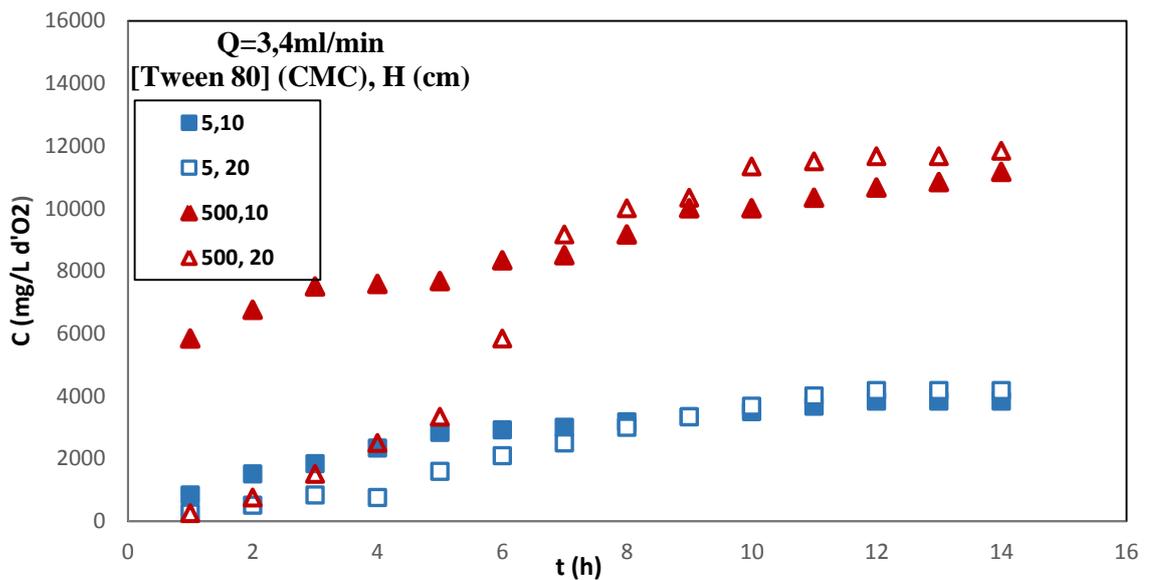


Figure 22 : Effet de la concentration du tensioactif et de la hauteur sur l'extraction des hydrocarbures.

Par ailleurs, la hauteur n'a pas d'effet sur les résultats de mesure de la DCO dans les échantillons de percolât prélevés. Cela suggère que la hauteur est un facteur limitant dans le processus de solubilisation des hydrocarbures de sol.

### 5.3.2 Effet du débit

Pour identifier l'effet du débit sur l'extraction des hydrocarbures à partir de l'échantillon sol contaminé, nous avons considéré les figures 23, 24, 25 et 26 illustrant l'évolution temporelle de la DCO pour les différents débits étudiés et des hauteurs et des concentrations de tensioactif constantes.

Nous remarquons que pour une faible concentration de Tween 80, l'augmentation de débit se traduit par une augmentation importante des valeurs de la DCO dans le percolât, indépendamment de la hauteur de sol, et par conséquent une solubilisation plus importante des hydrocarbures du sol avec l'augmentation de débit.

De la même façon, pour les concentrations de Tween de 500CMC, l'augmentation du débit affecte peu l'augmentation des résultats de mesures de la DCO dans le percolât qui sont toutefois très importantes quel que soit la hauteur de sol considérée

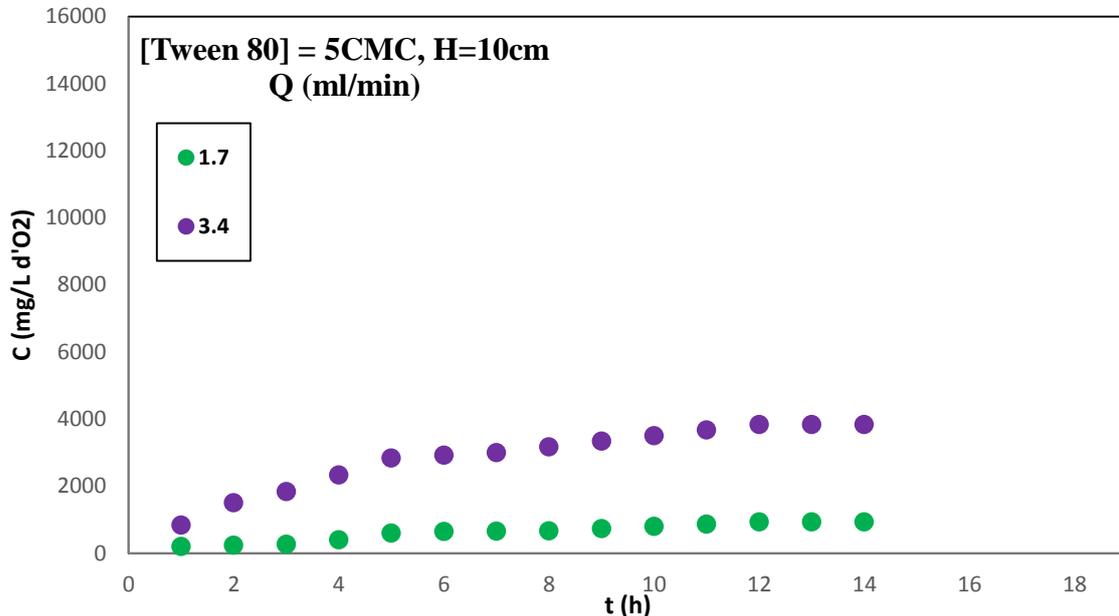


Figure 23 : Effet du débit sur l'extraction des hydrocarbures.

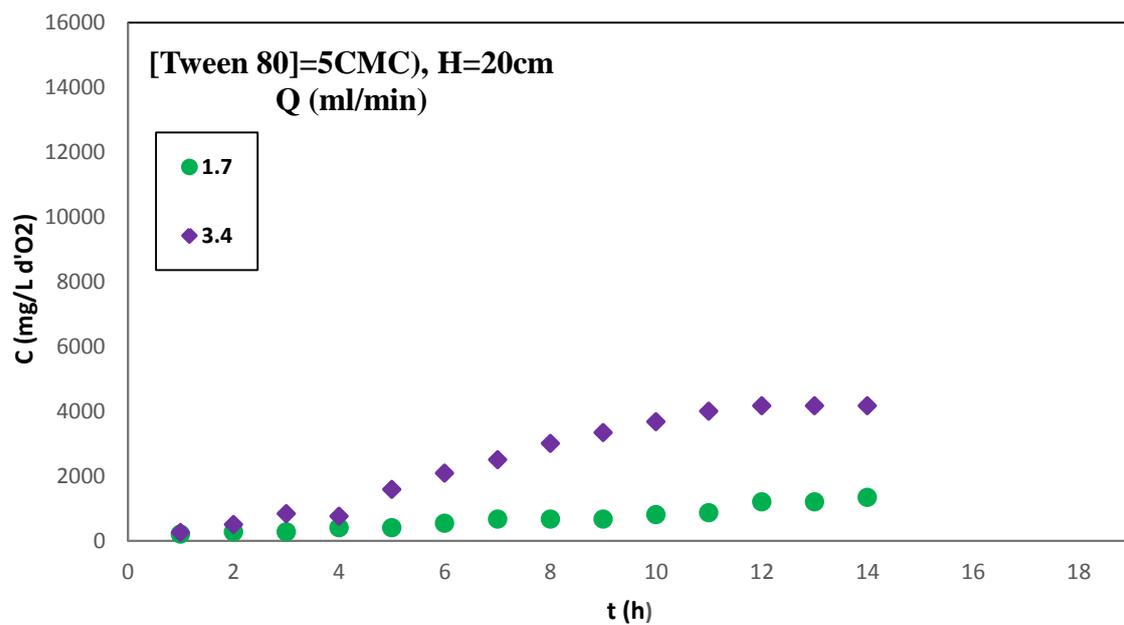


Figure 24 : Effet du débit sur l'extraction des hydrocarbures.

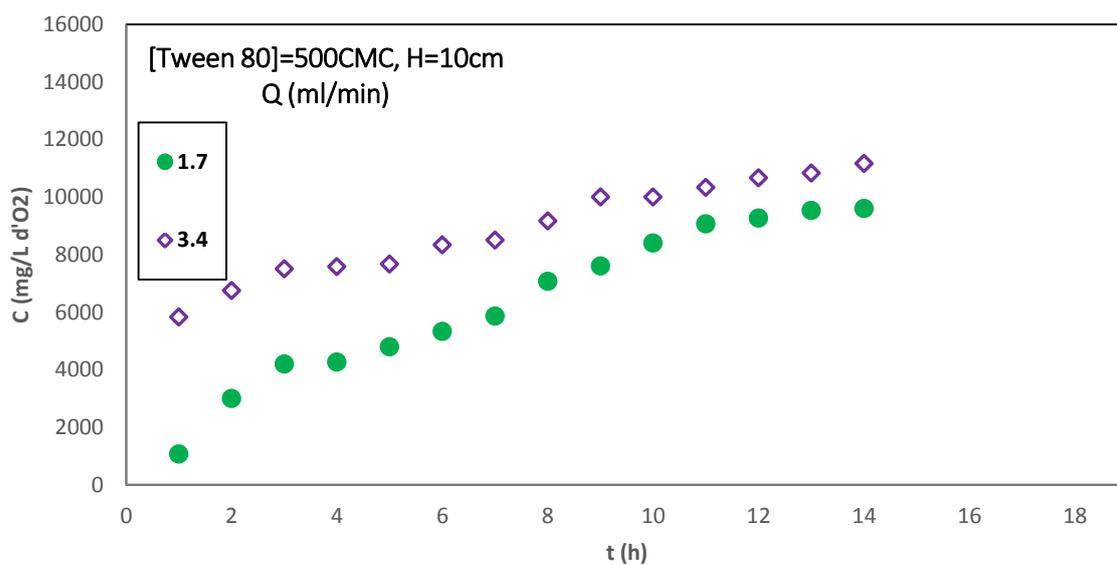


Figure 25 : Effet du débit sur l'extraction des hydrocarbures.

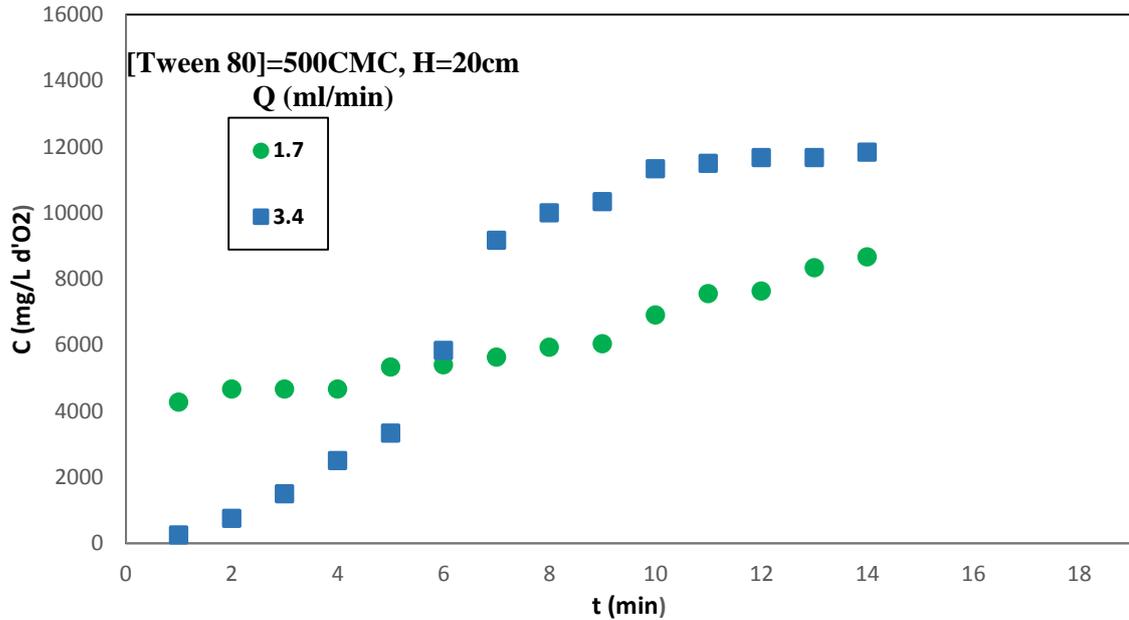


Figure 26 : Effet du débit sur l'extraction des hydrocarbures.

### 5.3.3 Hydrocarbures dans le sol

De la même façon que le mode batch, nous avons procédé à la quantification des teneurs résiduelles en TPH dans le sol à la fin du traitement a été réalisée après filtration et séchage et extraction. Les résultats des mesures de TPHs sont illustrés dans la figure III.8.

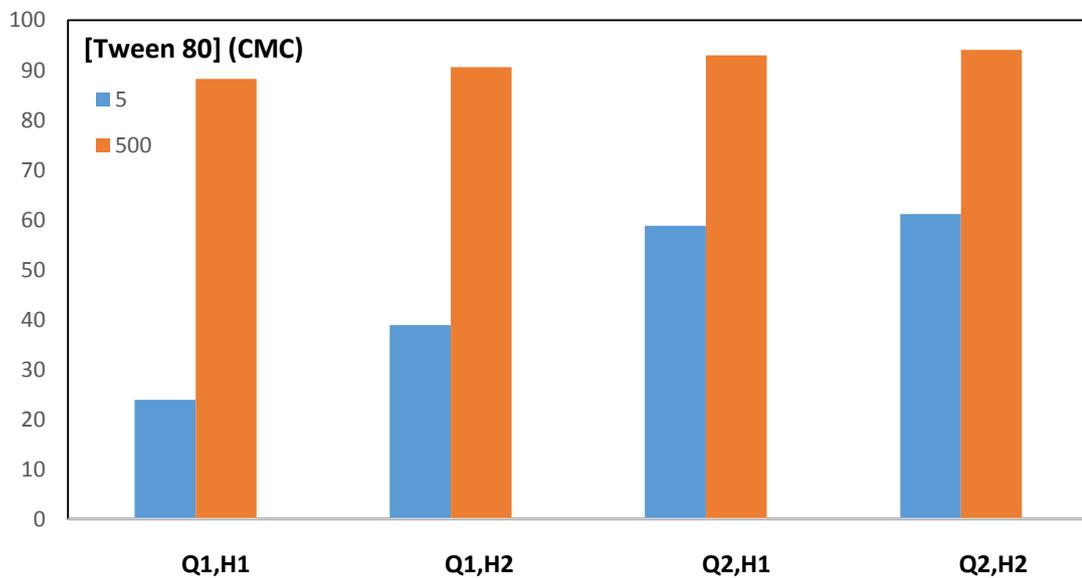


Figure 27 : Evolution du taux d'élimination en fonction de la concentration en tensioactif à différentes débit et hauteur.

L'examen de la figure 27 montre une évolution croissante de l'élimination des hydrocarbures en fonction de la concentration en tensioactif. Pour les mêmes conditions de débit et de hauteur de sol, l'efficacité du lavage obtenue pour une concentration en tensioactif de 500 CMC est toujours supérieure à celle de 5 CMC.

Les taux d'éliminations les plus élevés, enregistrés pour la concentration 500 CMC, sont compris entre 88% et 94% et mettent en évidence les performances du Tween 80 pour la remédiation des sols par lavage. Cette étude demeure incomplète sans l'élaboration des distributions de temps de séjours (DTS) pour un choix optimal de la hauteur de colonne et du débit à mettre en œuvre.

**Khaladi et al** (2009) ont trouvé un taux d'élimination de 97% du diesel dans le cas d'une pollution artificielle et pour une concentration de SDS de 0.4 mg/Let un débit de 3,2 mL/min.

# **Conclusion générale**

---

Ce travail s'inscrit dans la remédiation des sols contaminés par les hydrocarbures. L'objectif de ce travail est d'étudier la faisabilité et l'efficacité du lavage par tensioactif dans le cas d'un sol contaminé par les hydrocarbures (8.5%). Après caractérisation du sol, nous avons procédé au lavage du sol en mode batch pour déterminer la concentration optimale de tensioactif à mettre en œuvre dans le cas du lavage du sol en mode dynamique. A cet effet, une installation expérimentale a été conçue au niveau du laboratoire pour réaliser le lavage en continu dans des colonnes de sol.

L'étude de l'efficacité du lavage en mode batch a porté sur l'influence du rapport liquide/solide (L/S) (10/1, 25/1, 5/1), de la vitesse d'agitation (50, 100 et 150 tr/min) et de la concentration de tensioactif (0, 1, 30, 100, 200, 400 et 600CMC).

L'étude des performances du lavage à l'eau seule ont permis de déterminer le rapport L/S optimal de 10/1 et mis en évidence que l'intensité de l'agitation est un paramètre clé. L'augmentation de la vitesse d'agitation augmente l'efficacité du lavage jusqu'à 74%. Il en résulte que le procédé de lavage à l'eau seule pourrait être utilisé dans le cas d'un prétraitement pour réduire la pollution à moindre coût dans le cadre du développement durable.

La concentration du Tween 80 a un effet positif sur l'extraction des hydrocarbures du sol avec des taux d'élimination des TPHs, pour une vitesse d'agitation de 150 tr/min, de 92 et 96% pour des concentrations en Tween 80 respectives de 400 et 600 CMC.

L'étude de l'efficacité de lavage en mode continu a porté sur l'influence de la hauteur de sol (10 et 20cm), du débit de la solution (1,7 et 3,4 ml/min) de lavage et la concentration en Tween 80 (5 et 500CMC).

Les taux d'éliminations les plus élevés sont enregistrés pour la concentration de 500 CMC et sont compris entre 88% et 94% pour des durées de traitement entre 14 et 16heures. Ces résultats sont très intéressants et prometteurs dans la mesure où le Tween 80 n'induit pas de pollution supplémentaire, étant biodégradable. Ils mettent en évidence les performances du Tween 80 pour la remédiation des sols par simple lavage.

Cette étude demeure toutefois incomplète sans l'étude du lavage à l'eau seule en mode dynamique, la détermination de la distribution de temps de séjours (DTS) pour un choix optimal de la hauteur de colonne et du débit à mettre en œuvre et la vérification de la biodégradation du Tween 80 dans le sol aux concentrations élevées.

Il serait alors intéressant d'utiliser des techniques analytiques reconnues tel le COT, la CPG pour le suivi de l'efficacité de la solubilisation des hydrocarbures et leur enlèvement du sol.

A l'issue des résultats obtenus, plusieurs perspectives de recherche pourraient être proposées .sont résumées ci-dessous :

- La comparaison des performances de quelques tensioactifs, notamment les biosurfactants pour le lavage des sols contaminés et la détermination des conditions optimales du lavage en mode batch à partir d'études paramétrique considérant tous les facteurs pertinents affectant l'extraction solide liquide ;
- La mobilité des hydrocarbures après solubilisation dans les colonnes de sol
- Le passage de l'échelle laboratoire à l'échelle semi pilote pour l'évaluation des modes batch et dynamique.
- Le devenir de tensioactif synthétique dans le sol après traitement à partir de l'étude de la sorption des tensioactifs et leurs interactions avec le sol en présence des hydrocarbures.
- Enfin, d'un point vue économique, le recyclage de tensioactif et peut être la récupération des hydrocarbures contenus dans les effluents sont des idées porteuses qu'il faudrait investiguer.

# Références

---

- Agouillal F. (2011)**, Traitement d'un sol pollué par les hydrocarbures par la combinaison d'un procédé biologique et d'un procédé d'oxydation avancée. Mémoire de Magistère en Génie de l'Environnement. Ecole Nationale Polytechnique, 55-59.
- Ahlert R.C., Kosson D.S. (1983)**, In situ and on-site biodegradation of industrial landfills leachate. Report to Dept. of the Interior, 155-1559.
- Ahn C.K, Lee M.W, Woo S.H, Park J.M. (2008)**, Soil washing using a/ various nonionic surfactants and their recovery by selective adsorption with activated carbon, 153-160.
- Ahn WY, Busemeyer JR, Wagenmakers EJ, Stout JC (2008)**, Comparison of decision learning models using the generalization criterion method, 1376-140.
- Ahn<sup>a</sup>C.K., KIM Y.M., Woo S.H., Park J.M. (2007)**, Selective adsorption of phenanthrene dissolved in surfactant solution using activated carbon, 1681-1688.
- Allen-king., Fufeyin P.T., Okoro S.E., Ehinomen I. (1995)**, Bioremediation, Biostimulation and Bioaugmentation: A Review. International Journal of Environmental Bioremediation & Biodegradation, 28-39.
- Alloway BJ (2012)**, Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability (environmental pollution), 19-20.
- Amellal N.; Portal J.; Vogel T.; Berthelin J. (2001)**, Distribution and location of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and PAH-degrading bacteria within polluted soil aggregates. Biodegradation., 49-57.
- Amirianshoja T, Junin R, Kamal Idris A, Rahmani O. (2013)**, A comparative study of surfactant adsorption by clay minerals., 101: 21-27.
- Amouroux A. S. (2016)**, Avantages et limites du recours aux BCF - BAF pour produire des VGE mollusques équivalentes aux NQE définies dans l'eau. 16-19.
- Arbaoui N., Affane B.A. (2005)**, Traitement des rejets pétroliers en Algérie, 4.
- Arrar J. (2007)**, Etude d'un réacteur fluidisé à jet central ascendant gaz-solide. Application au traitement d'un sol pollué par du gasoil, Thèse de doctorat, Ecole nationale polytechnique, 53-60.
- Atlas R.M., (1981)**, Microbial degradation of petroleum hydrocarbons : an environmental perspective. Microbiological Reviews, 180-209.
- Babu P.S., Deshpande M., Juwarkar A., Khanna P. (1994)**, Characterization of surfactant, 55-59.
- Banat I.M. (1994)**, Biosurfactants production and possible uses in microbial enhanced oil recovery and oil pollution remediation : a review. Bioresource Technology, 1-12.
- Banat I.M. (1995)**, Biosurfactants production and possible uses in microbial enhanced oil recovery and oil pollution remediation : a review. Bioresource Technology, 1-12.
- Barooah M. et Borthakur H. P. (1999)**, Biodegradation of hydrocarbon in soil of upper Assam ; Journal of the Indian Society of Soil Science, 62-67.
- Barriuso E., Calvet R., Schiavon M., Soulas G. (1996)**, Les pesticides et les polluants organiques des sols. Etude et gestion des sols, 279-296.
- Baziar, M., Mehresebi, M. R., Assadi, A., Fazli, M. M., Maroosi, M., & Rahimi, F. (2013)**. Efficiency of non-ionic surfactants-EDTA for treating TPH and heavy metals from contaminated soil. Journal of Environmental Health Science and Engineering, 41.
- Benyahia.N et Mahdaoui (2012)**, La pollution des sols par les Hydrocarbures, mémoire de fin cycle, P5
- Berthelin J., Leyval C., Toutain F. (1994)**, Biologie des sols : Rôle des organismes dans l'altération et l'humification. Pédologie 2. Constituants et propriétés du sol. M. Bonneau and B. Souchier, 143-237.
- Bhandari A., Novak J.T., Dove D.C. (2000)**, Effect of soil washing on petroleum hydrocarbon distribution on sand surfaces, 1-13.

- Bliefert C. ; Perraud R. (2004)**, Chimie de l'environnement ; Air, Eau, Sols, Déchets., 477.
- Bournane Y. (2013)**, Etude de la migration des HAP dans le sol (cas du naphthalene), Ecole Nationale Polytechnique, 48-49p.
- Burger, A.E., 1993**, Estimating the mortality of seabirds following oilspills, 239–248.
- Burns, K.A., Garrity, S.D., Levings, S.C. (1993)**, How many years until mangrove ecosystems recover from catastrophic oil-spills, 239–248
- Chang M.C., Huang C.R., Shu H.Y (2000)**, Effects of surfactants on extraction of phenanthrene in spiked sand, 1295–1300.
- Chang N., Alexander M. (2000)**, Effect of concentration on sequestration and bioavailability of twopolycyclic aromatic hydrocarbons, 3605-3608.
- Chaplin H. I. (2002)**. Compost bioremediation of hydrocarbon contaminated soil inoculated with organic manure. African Journal of Biotechnology, 1516-1525
- Chou DK, Krishnamurthy R, Randolph TW, Carpenter JF, Manning MC (2005)**, Effects of Tween 20 and Tween 80 on the stability of Albutropin during agitation, 1368–1381.
- Chun C.I., LeeJ.J (2002)**, Solubilization of PAH mixtures by three different anionic surfactants, 307-313
- Colombano S., Guerin V., Saada A., Hiez D., Bomer H. (2008)**, La mesure des hydrocarbures flottants. Journée Technique d'information et de retour d'expérience de la gestion des sols pollués, 66-69.
- Costes, J. M., & Druelle, V. (1997)**, Les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'environnement: la réhabilitation des anciens sites industriels. Revue de l'Institut Français du Pétrole, 425-440.
- Davies J.T., Rideal E.K. (1963)**, Interfacial phenomena, Academic Press, 480.
- Desjardin, V. (2002)**, Réduction du chrome (VI) par la souche *Streptomyces thermocarboxydus* NH50 isolée à partir d'un sol pollué (Doctoral dissertation, institut national des sciences appliquées de Lyon), 99-103.
- Edwards DE., Liu Z., Luthy R.G (1994)**, Experimental data and modeling for surfactant micelles, HOCs and soil, 23-41.
- Environnement Canada (1994)**, Loi canadienne sur la protection de l'environnement. Liste des substances d'intérêt prioritaire, 11p.
- Ferrari, M.D., Neirotti, E., Albornoz, C., Mostazo, M.R., Cozzo, M. (1996)**, Biotreatment of hydrocarbons from petroleum tank bottom sludge in soil slurries, 1241–1246.
- Franzetti A., SI Gennaro P., Bevilacqua M., Bestetti G. (2006)**, Environmental features of two commercial surfactants widely used in soil remediation, 1309-1316.
- Gesamp (IMO /FAO/UNECO/WHO/IAEA/UN/UNEP/Joint group of Experts**
- Gray R.H. (2000)**, Coporate for sustainable development, 45.
- Halmobreg k., Jonsson B., Lindman B., Wiley (2003)**, Surfactant adsorption and classification, 19.
- Harnois, luc (2001)**, Géochimie des milieux sédimentaires, 123.
- Hoyle . B. L, Scow. K. M, Fogg G. E et Darby. J. L (1995)**, Effect of carbon: nitrogen ratio on kinetics of phenol biodegradation by *Acinetobacterjohnsonii* in saturated sand, Biodegradation, 283-293.
- Ishiguro M, Koopal L K. (2016)**, Surfactant adsorption to soil components and soils, 59–102.
- Kaczorek E, Urbanowicz M, Olszanowski A. (2010)**, The influence of surfactants on cell surface properties of *Aeromonas hydrophila* during diesel oil biodegradation. Colloid Surf B Biointerf. 81: 363–368.

- Kang S, Jeong H Y. (2015)**, Sorption of a nonionic surfactant Tween 80 by minerals and soils, 143–150.
- Khalladi R., Benhabiles O., Bentaher F., Moulai-Mostefab N. (2009)**, Surfactant remediation of diesel fuel polluted soil, 50-130.
- Koul B., Taak P. (2018)**, In Situ Soil Remediation Strategies. In: Biotechnological Strategies for Effective Remediation of Polluted Soils, 13.
- Kumar S, Mandal A. (2016)**, Studies on interfacial behavior and wettability change phenomena by ionic and nonionic surfactants in presence of alkalis and salt for enhanced oil recovery, 42–51.
- Lallemand (1974)**, Information sur le pétrole .Edition Tech. Paris P7-9.
- Larpent C. (1993)**, les tensioactifs, constantes physico-chimiques, edit. Technique de l'ingénieur vol.K2.
- Lee D.H., Cody R.D., Kim D.J., Choi S. (2002)**, Effect of soil texture on surfactant-based hydrophobic organic remediation of contaminated soil, 681–688.
- Lee, M.D., Ward, C.H. (1985)**, Environmental and biological methods for the restoration of contaminated aquifers, 743–750.
- Lefebvre.G (1986)**, Notion de chimie du pétrole, édition Technip, 41.
- Lefebvre.G (1987)**, Chimie des hydrocarbures, édition Technip, P 9-60.
- Li G, Guo S H, Hu J X. (2016)**, The influence of clay minerals and surfactants on hydrocarbon removal during the washing of petroleum-contaminated soil, 286: 191–197.
- Lin S.C., Carswell K.S., Sharma M.M. (1994)**, Continuous production of the lipopeptide biosurfactant of *Bacillus licheniformis* JF-2. Applied Microbiology and Biotechnology. Vol.41. pp : 281-285.
- Liu Z., Laha S., R.G. Luthy (1991)**, Surfactants solubilization of polycyclic hydrocarbons compounds in soil–water suspension, Water Sci. Technol. 23, pp 357–367
- Mahro B., Schaefer G., Kästner M. (1996)**, In : Bioremediation of chlorinated and polycyclic aromatic hydrocarbon compounds (Hinchee RE, Leeson A, Semprini L, Szay Kee Ong, Eds) Lewis publishers, 203-217.
- Margesin R. ; Schinner F. (1997)**, Efficiency of indigenous and inoculated coldadapted microorganisms for biodegradation of Diesel oil in Alpine soils. Applied and Environmental Microbiology, 2660-2664.
- Mata-Sandoval J, Karns J, Torrent A (2002)**, Influence of rhamnolipids and triton X-100 on the desorption of pesticides from soils. Environ Sci Technol 36:4669–4675
- Mirsal, I. A. (2008)**, Soil pollution and enhanced water, 34-36.
- Møller .J, Gaarn .H, Steckel .T, Wedebye .E. B et Westermann .P(1995)**, Inhibitory effects on degradation of diesel oil in soil-microcosms by a commercial bioaugmentation product, Bulletin Environmental Contaminant Toxicology, 913-918.
- Muherei M.A., Junin R. (2009)**, Equilibrium adsorption isotherms of anionic, nonionic surfactant and their mixtures to shale and sandstone, 158-167.
- Nakama Y. (2017)**, Surfactants, , 17-19.
- Negm NA. (2013)**, Theoretical and practical treatments of surface and bulk properties of aqueous mixed surfactant systems: mixed monolayers, mixed micelles formation, and synergism. In: Girma B, Kashmiri Lal M, editors. Surfactants in tribology, vol. 3., p. 379.
- Nicholas, R.B. (1987)**, Biotechnology in hazardous-waste disposal: an unfulfilled promise. Am. Soc. Microbiol. News 53, 138–142.
- Nicolas Gruyer., Paule- Émilie Groleau. (2015)**. Hydrocarbures pétroliers : caractéristiques, devenir et criminalistique environnementale. Études genv22 et genv23, évaluation environnementale stratégique globale sur les hydrocarbures. Centre d'expertise en analyse environnementale de québec, 55.

- Noiret N., Bruining J.W., Wietzes P., Janssen D.B. (2002)**, surfactants from renewable resources, 119-140.
- Normad X. et Treil A. (1985)**, L'industrie du raffinage du pétrole. Leçon Sommaires 5<sup>ème</sup> ed. Techniq, 363.
- Nyer E. (2001)**. In situ treatment technology. Lewis Publishers, 66.
- on the scientific aspects of Marine pollution (1993)**, Impact of oil and Related chemical. On the marine Environment, 180.
- Osman KT (2018)**, Sols pollués. Dans: Gestion des problèmes de sol, 333-408.
- Ould Saadi M., et Dounit S.(2014)**, Lavage des sables contaminés par les hydrocarbures en colonne à lit fluidisé : approche expérimentale ,55-59.
- Paria S., Yuet P.K. (2006)**, Solubilisation of Naphthalene by Pure and Mixed surfactants, Ind. Eng., 35523558.
- Paria, S. (2008)**. Surfactant-enhanced remediation of organic contaminated soil and water. Advances in colloid and interface science, 24-58.
- Peres J.M., Bellan G. et Col (1976)**, La pollution des eaux marines. ed. Ghanter. P231.
- Picard F., (2015)**, Traitement des sols contaminés aux hydrocarbures C10-C50 et aux métaux lourds Cu Pb Zn, Thèse de Doctorat Génie Chimique, École Polytechnique de Montréal, 60.
- Pichard A. (2002)**. Indeno (1,2,3-cd) - Prène. INERIS Institut National de l'Environnement industriel et des risques, 55.
- Poré J. (1992)**, Emulsions, micro-organismes, émulsion multiples, 270.
- Prat J., GIRAUND A. (1964)**, Organisation for economic co-operation and development. properties of the microbial biosurfactant produced by *Bacillus licheniformis* strain BS1. Biotechnology, 302-305.
- Puisieux F., Seiller M. (1983)**, Les systèmes dispersés : Agent de surface et émulsion, 88-100.
- R., Banat, I.M. (2003)**, Enhanced bioremediation of n-alkanes in petroleum sludge using bacterial consortium amended with rhamnolipid and micronutrients. Bioresour. Technol. 90, 159–168.
- Rahman, K.S.M., Thahira-Rahman, J., Kourkoutas, Y., Petsas, I., Marchant, Redouane A., Aouali A. (2012)**, Mémoire de fin de cycle (ingénieur) en écologie et environnement : la pollution des sols par des HC, 88.
- Rivière J.L. (1998)**, Les sites pollués : Traitement des sols et des eaux souterraines Edt Lavoisier Tec et Doc, Paris. 204.
- Roudier P. (2005)**, Techniques de réhabilitation des sites et sols pollués-Fiches de synthèse. In Pack : Génie civil, 55.
- Rouidi S. (2002)**, évaluation de la contamination par les hydrocarbures des sédiments superficiels ,thèse de doctorat, S90-100.
- Saada A., Nowak C., Coquereau N. (2005)**, Etat des connaissances sur l'atténuation naturelle des hydrocarbures, 107.
- Sabate .J, Vinas .M et Solanas. A. M,(2004)**, Laboratory-scale bioremediation experiments on hydrocarbon-contaminated soils, International Biodeterioration & Biodegradation, 19-25.
- Schick M. (1987)**, Nonionic surfactants : physical chemistry, Surfactant science series, 1135.
- Scriban R., (1999)**, La restauration par voie microbiologique des sols contaminés par les polluants organiques, 865.
- Shah et Schechter (1977)**, Environmental organic chemistry , Solubility and activity in water, 2287-2307

- Shaw, D.G. (1992)**, The Exxon-valdez oil-spill-ecology and social consequences. Environ. Conserv. 19, 253–258.
- Singh A, Kuhad RC, Ward OP (2009)**, Biological remediation of soil: an overview of global market and available technologies. In: Singh A, Kuhad RC, Ward OP (eds) Advances in applied bioremediation, 55.
- Soltani M. (2004)**, Distribution lipidique et voies métaboliques chez quatre bactéries Gram négatives hydrocarbonoclastes. Variation en fonction de la source de carbone. Thèse de doctorat de l'université Paris, 60-78.
- Stokes R.J., Evans D.F. (1997)**, Fundamentals of interfacial engineering, 679.
- Tandford C., Wiley (1980)**, Characterization of soil and enhanced washing, New York.
- Tarayre C. (2012)**, Bioremédiation de sols pollués aux hydrocarbures. Editions Universitaires Européennes, 88.
- Técher D. (2011)**, Réhabilitation de sols pollués par des HAP grâce aux bactéries associées à la rhizosphère de *Miscanthus x giganteus*. Université Paul Verlaine de Metz, 307.
- Timothy R. Brook, Warren H. Stiver, Richard G. Zytner. (2001)**, Biodegradation of Diesel Fuel in S9oil Under Various Nitrogen Addition Regimes.
- Urum K., Pekdemir T., Coper M. (2004)**, Surfactant treatment of crude oil contaminated soils, 456-464.
- Valentin L, Nousiainen A, Mikkonen A (2013)**, Introduction to organic contaminants in soil: concepts and risks. In: Vincent T et al. (eds) Emerging organic contaminants in sludges: analysis, fate and biological treatment, 1–30
- Vasudevan N., Rajaram P. (2001)**, Bioremediation of oil sludge contaminated soil, 409–411.
- West C.C., Harwell J.H (1992)**, Surfactants and subsurface remediation, Environ. Sci. Technol, 2324-2330
- Yeung P.Y.; Johnson R.L. ; Xu J.G. (1997)**, Biodegradation of petroleum hydrocarbons in soil as affected by heating and forced aeration. Journal of Environmental Quality, 1511-1516.
- Zhao B., Zhu L., Li W. (2005)**, Solubilisation and biodegradation of phenanthrene using Winsor microemulsion based on castor oil sulfate, 205-211.
- Zhou W., Ahu L. (2007)**, Enhanced desorption of phenanthrene soil using anionic/nonionic mixed surfactant, 350-357.
- Zhu L., Feng S. (2003)**, Synergistic solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by mixed anionic-nonionic surfactants, 459-467
- Zhu, L., Lu, L. et Zhang, D (2010)**, Efficiency of surfactant-enhanced desorption for contaminated soils, 101-108

Site web : [http://www.techniques-ingenieur.fr/base\\_documentaire/constructionth3/les-travaux-souterrains-et-les-depollutions\\_42551210/techniques-de-rehabilitation-des-sites-et-sols-pollues-c5582/desorption-thermique-in-situ-c5582niv10011.html](http://www.techniques-ingenieur.fr/base_documentaire/constructionth3/les-travaux-souterrains-et-les-depollutions_42551210/techniques-de-rehabilitation-des-sites-et-sols-pollues-c5582/desorption-thermique-in-situ-c5582niv10011.html) (Page consultée le 4 avril 2019)

# **Annexes**

---

## **Annexe 1 : Caractéristiques physico-chimiques du sol :**

### **1. pH**

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

Le pH déterminé du sol est : 7.92.

### **2. Humidité**

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

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

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

Avec  $m_0$  : Masse de l'échantillon avant séchage (à l'étuve).

$m_1$  : Masse de l'échantillon après séchage (à l'étuve).

$$m_0 = 3.0006\text{ g}$$

$$m_1 = 2.8796\text{ g}$$

$$\mathbf{Hu\ (\%) = \frac{3.0006 - 2.8796}{3.0006} * 100}$$

$$\mathbf{Hu\ (\%) = 4.03\ \%}$$

### **3. Matière organique**

La teneur du sol en matière organique (MO) est déterminée selon la norme NF X31-071 (AFNOR ,1994). On met dans l'étuve à 105°C pendant 1h, une masse bien déterminée d'un échantillon du sol, ensuite on l'introduit dans un four à 550°C pendant 20min, la matière organique totale est égale à :

$$\text{MO}(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_0} * 100$$

Avec :  $m_0$  : masse de l'échantillon avant séchage (g)

$m_1$  : masse de l'échantillon après séchage (à l'étuve) (g)

$m_2$  : masse de l'échantillon après séchage (au le four) (g)

MO : teneur en matière organique (%)

$$m_0 = 3.0002 \text{ g}$$

Après 1h dans l'étuve :  $m_1 = 2.8276 \text{ g}$

Après 20 minutes dans le four:  $m_2 = 2.3695 \text{ g}$

$$\text{MO}(\%) = \frac{2.8276 - 2.3695}{3.0002} * 100$$

$$\text{MO}(\%) = 15.27\%$$

#### 4. Carbone organique

##### Méthode de dosage

##### ➤ Réactifs utilisés

- ✓ Acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- ✓ Acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$
- ✓ Bichromate de potassium  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
- ✓ Sulfate ferreux  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- ✓ 1.10- phénanthroline monohydraté

##### ➤ Préparation de la solution du Bichromate de potassium 1 N

Peser exactement environ 49.04 g de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  préalablement séché à 105 °C pendant 2 heures, et dissoudre dans environ 700 ml d'eau. Agiter et compléter à 1 litre avec de l'eau.

##### ➤ Préparation de la Solution indicatrice de ferroïne

Peser exactement environ 1.485g de 1.10- phénanthroline monohydraté et 0.695g de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  et dissoudre dans environ 70 ml d'eau. Compléter à 100 ml avec de l'eau.

##### ➤ Préparation de la solution du sulfate ferreux 0.5 N

Peser exactement environ 70 g de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  et dissoudre dans environ 350 ml d'eau. Ajouter 20 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et compléter à 500 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve un an à la température ambiante.

## PROTOCOLE D'ANALYSE

### ➤ Préparation de l'échantillon

L'échantillon est homogénéisé manuellement. **L'échantillon ne doit pas être séché à 104 °C afin d'éviter de perdre de la matière organique volatile.**

### ➤ Dosage du carbone organique total

- Peser une portion de solide entre 0.25 g et 1 g de sol dans une fiole conique de 250 ou 300 ml et y ajouter 10 ml de bichromate de potassium 1 N. mettre un barreau aimant dans la fiole.
- Ajouter 20 ml d'acide sulfurique concentré et placer un verre de montre sur la fiole conique. (**Note** : ajouter l'acide sulfurique lentement, car il peut y avoir projection). Agiter vigoureusement pendant 1 minute et laisser reposer pendant 30 minutes.
- Rincer le verre de montre et ajouter 150 à 200 ml d'eau distillée, 10 ml d'acide phosphorique concentré et 10 à 15 gouttes de la solution indicatrice de ferroïne (**Note** le point de virage sera plus net avec l'addition de 500 ml d'eau au lieu de 150 à 200 ml, l'utilisation de fiole conique de 500 ml peut être faite en doublant la quantité d'eau ajoutée en autant que le témoin et tous les échantillons soient faits de la même façon).
- Titrer l'excès de bichromate de potassium avec la solution de sulfate ferreux 0.5 N lors de l'apparition de la coloration turquoise, titrer lentement jusqu'à la coloration finale brune. Noter le volume utilisé.

### ➤ Préparation du témoin

Introduire dans un erlenmeyer un barreau aimanté, 10 ml de bichromate de potassium 1 N et 20 ml d'acide sulfurique. Couvrir d'un verre de montre puis agiter vigoureusement pendant une minute avant de poursuivre la procédure décrite aux paragraphes précédents.

### ➤ Calcul et expression des résultats :

Les résultats sont exprimés en % C. En considérant les concentrations de sulfate ferreux et du bichromate de potassium, chaque ml de bichromate de potassium qui réagit correspond à 4 mg de C.

Le pourcentage de carbone dans l'échantillon est exprimé en %C est déterminé comme suit :

$$C = \frac{(A-B) \cdot 10 \cdot 0.004 \cdot 100}{P \cdot A}$$

Où

C : concentration de carbone organique (% C);

A : volume de sulfate ferreux utilisé pour le témoin (ml);

B : volume de sulfate ferreux utilisé pour l'échantillon (ml);

10 : volume de bichromate ajouté initialement;

0,004 : nombre de g de C par ml de bichromate;

P : poids de l'échantillon titré exprimé sur base sèche (g);

100 : facteur pour obtenir un pourcentage

❖ **m=0.3008 g**

$$\text{CO (\%)} = \frac{(18.3-4.6) \cdot 10 \cdot 0.004 \cdot 100}{0.3008 \cdot 18.3} = 9.95 \%$$

✚ **La méthode du four :**

$$\text{CO(\%)} = \frac{m_1 - m_2}{m_0} * 100$$

Avec :  $m_0$  : masse de l'échantillon avant séchage (g)

$m_1$  : masse de l'échantillon après séchage (1h) (à l'étuve 105°C) (g)

$m_2$  : masse de l'échantillon après séchage (2h) (au le four 550°C) (g)

CO : teneur en carbone organique (%)

$$m_0 = 0.5027 \text{ g}$$

Après 1h dans l'étuve :  $m_1 = 0.4606 \text{ g}$

Après 2h minutes dans le four :  $m_2 = 0.4179 \text{ g}$

$$\text{CO(\%)} = \frac{0.4606 - 0.4179}{0.5027} * 100$$

$$\text{CO(\%)} = 8.49$$

## 5. Hydrocarbures pétroliers totaux (HPT)

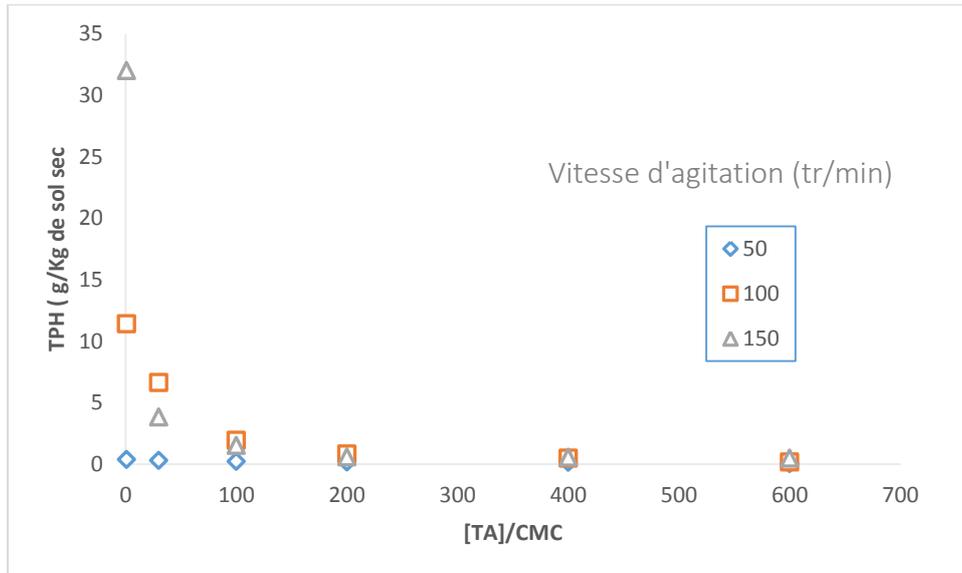
### Préparation de sol

- Peser 2g de sol

- Ajouter 1.5g de NaSO<sub>4</sub>
- Ecraser les deux ensemble
- Mettre dans l'ultason pendant 20min à 40°C
- Laisser dans l'étuve pendant 24h à 40°C

$$\text{TPH} = \frac{m_0 - m_1}{m_0} * 100$$

**TPH= 84,9 g/Kg**



**Figure 28** : TPH de lavage à l'eau à différentes vitesse d'agitation (exemple)

## Annexe 2

### Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO)

#### ➤ Réactifs utilisés :

- ✓ Acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).
- ✓ Bichromate de potassium ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ).
- ✓ Sulfate mercurique ( $\text{HgSO}_4$ ).
- ✓ Sulfate d'argent ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ).
- ✓ Biphthalate de potassium ( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ).

#### ➤ Préparation de la solution de digestion :

- Dissoudre 10,2g de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , préalablement séché à  $105^\circ\text{C}$  pendant 2 heures, dans environ 500mL d'eau distillée.
- Ajouter doucement 167 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et 33,3g de  $\text{HgSO}_4$ .
- Agiter jusqu'à dissolution complète, laisser refroidir et compléter à 1000 mL avec de l'eau distillée.

#### ➤ Préparation du réactif acide :

- Verser 4.6 g d' $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  dans 500 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
- Laisser reposer 1 à 2 jours afin que l' $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  soit complètement dissous.
- Inverser la bouteille 3 fois avant la première utilisation, afin de s'assurer que la concentration de sulfate d'argent soit la même dans toute la bouteille.
- La solution doit être conservée à l'obscurité.

#### ➤ Solution d'acide sulfurique (9 N) :

- Diluer 250mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dans environ 600mL d'eau distillée.
- Laisser refroidir et compléter à 1000 ml avec de l'eau distillée.

#### ➤ Solution étalon de 10 000mg/l O<sub>2</sub>

- Sécher le biphthalate de potassium au four à  $120^\circ\text{C}$  pendant 2 heures et laisser refroidir au dessiccateur.
- Dissoudre 2,125g de biphthalate de potassium dans environ 200mL d'eau distillée et compléter à 250mL avec de l'eau distillée.

Cette solution se conserve 2 ans à environ  $4^\circ\text{C}$ .

**Préparer une série de solutions étalons aux concentrations suivantes** : 100, 300, 400, 500, 600 et 800mg/L O<sub>2</sub>.

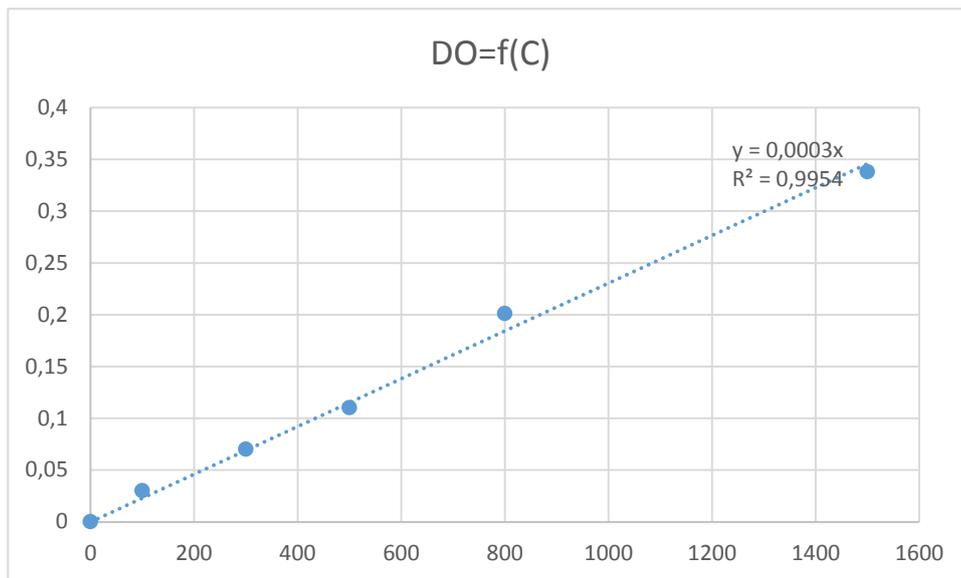
- Dans une série de fioles jaugées de 100ml, introduire à l'aide de pipettes 1, 3, 4, 5, 6 et 8 ml de la solution étalon de 10 000mg/L O<sub>2</sub> dans environ 80 ml d'eau distillée.
- Ajouter 0,5 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 9 N et compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée.

➤ **Protocole d'analyse**

- Les solutions étalons et les échantillons sont traités de la même façon.
- Homogénéiser l'échantillon.
- Prélever à l'aide d'une pipette 2,5mL d'échantillon et l'introduire dans un tube à fond plat de DCO.
- Ajouter lentement 1,5mL de la solution de digestion à l'aide d'une pipette dans chaque tube.
- Ajouter lentement 3,5mL du réactif acide, visser fermement le bouchon. Par la suite mélanger et inverser le tube lentement afin de s'assurer qu'il n'ait pas de fuite.
- Porter à reflux dans un bloc chauffant à une température de 148°C pendant une période de 2 heures.
- Laisser refroidir à la température ambiante.
- Effectuer la lecture sur le spectrophotomètre à la longueur d'onde  $\lambda = 600\text{nm}$ .
- La teneur en DCO est déduite à partir de la courbe d'étalonnage.

**Tableau 1** : Valeurs de la densité optique

C (mg/l d'o <sub>2</sub> )	0	100	300	500	800	1500
DO	0	0.03	0.07	0.11	0.201	0.388



**Figure 1** : Courbe d'étalonnage de la DCO,  $DO=f(C)$