

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



ECOLE NATIONALE SUPERIEURE POLYTECHNIQUE  
Département de Génie de l'Environnement  
Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement

PROJET DE FIN D'ETUDES

Présenté par :

M<sup>lle</sup> Amel. Haddache

Pour l'obtention du diplôme  
d'Ingénieur d'état en Génie de l'Environnement

THEME

# Optimisation des méthodes d'extraction des hydrocarbures de la matrice du sol

Soutenu le 08 octobre 2009 devant le jury :

Président : *M. A. Namane* *Maître de conférences (ENSP).*

Examineurs : *M<sup>me</sup> N. Abdi* *Maître de conférences (ENSP).*  
*M<sup>me</sup> O. Haouchine* *Chargé de cours (ENSP).*

Directrice de projet : *M<sup>lle</sup> J. Arrar* *Maître de conférence (ENSP).*

PROMOTION 2009

ENSP.10, Avenue Hassen-Badi, El Harrach, Alger

# Remerciements

Une partie du présent travail a été réalisée au laboratoire de pédagogie du département de génie de l'environnement de l'Ecole Nationale Supérieure Polytechnique mais la plus grande partie a été réalisée au laboratoire des phénomènes de transfert de l'USTHB, sous la direction du professeur **F. Bentahar**.

J'exprime toute ma reconnaissance et ma gratitude à mademoiselle **J. Arrar**, maître de conférences à l'Ecole Nationale Supérieure Polytechnique d'Alger, qui m'a guidé tout au long de ce projet de fin d'études. Je la remercie d'avoir mis à ma disposition son savoir et sa patience.

Je remercie également madame **F. Bentahar**, professeur à l'USTHB, d'avoir mis à ma disposition son laboratoire me permettant de réaliser mes expériences dans les meilleures conditions.

Je remercie **M<sup>r</sup>. A. Namane**, maître de conférences à l'Ecole Nationale Supérieure Polytechnique de m'avoir fait l'honneur de présider l'honorable jury.

Je remercie les membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'examiner ce modeste travail ; **M<sup>me</sup> N. ABDI**, Maître de conférences à l'Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, **M<sup>me</sup> O. Haouchine**, chargée de cours à l'Ecole Nationale Supérieure Polytechnique

Mes plus grands remerciements s'adressent à la perle de mes yeux, ma maman, à mes frères et sœurs. Je les remercie de m'avoir soutenu et supporté durant toute ma scolarité, sans oublier mes amis et camarades de l'ENSP.

# Sommaire

## Chapitre I : Bibliographie

Introduction générale.....	2
I.1 Généralités sur le sol.....	4
I.1.1 Texture .....	4
I.1.2 Structure .....	4
I.1.3 Porosité.....	5
I.1.4 Perméabilité.....	5
I.1.5 Capacité d'échange .....	5
I.2 Pollution du sol .....	5
I.2.1 Hydrocarbures .....	6
I.2.2 Pétroles bruts.....	6
I.2.3 Gasoil .....	7
I.3 Propriétés des polluants organiques (hydrocarbures) .....	7
I.3.1 Coefficient de partage $K_{ow}$ .....	9
I.3.2 Solubilité dans l'eau .....	10
I.3.3 Coefficient d'adsorption $K_{oc}$ .....	10
I.3.4.1 Facteur de bioconcentration dans les organismes aquatiques BCF.....	10
I.4 Devenir des hydrocarbures dans l'environnement.....	11
I.4.1 Principaux paramètres régissant le devenir des polluants dans le sol.....	11
I.4.2 Atténuation naturelle .....	12
I.5 Réhabilitation des sols .....	12
I.5.1 Méthodes de réhabilitation des sols .....	14
I.5.1.1 Traitements in-situ.....	14
I.5.1.2 Traitements ex-situ.....	15
I.5.2 Critères de sélection des méthodes de dépollution .....	15

I.6 Extraction des hydrocarbures de la matrice du sol .....	16
I.6.1 Extraction solide-liquide .....	16
I.6.1.1 Interaction entre solvant et soluté .....	17
I.6.1.2 Nature du solvant .....	17
I.6.1.3 Humidité.....	17
I.6.2 Méthodes d'extraction des hydrocarbures .....	17
I.6.2.1 Extraction par soxhlet .....	18
I.6.2.2 Extraction par les ultrasons .....	18

## **Chapitre II : matériels et produits**

II.1 Description de l'installation expérimentale.....	21
II.1.1 Soxhlet .....	21
II.1.1.1 Principe de fonctionnement .....	21
II.1.2 Ultrasons .....	22
II.1.3 Rotavapeur .....	22
II.3 Caractéristiques physico-chimique du sol et du gasoil.....	23
II.3.1 Masse volumique du sol .....	23
II.3.2 distribution granulométrique du sol.....	24
II.4 Caractéristique du gasoil.....	24
II.4.1 Masse volumique du gasoil.....	24
II.4.2 Dosage du gasoil- Méthode gravimétrique .....	25
II.5 Solvants .....	25
II.5.1 Tétrachlorure de carbone .....	25
II.5.2 Dichloromethane.....	26
II.5.2.1 Propriétés physique.....	26

## **Chapitre III: Resultats expérimentaux et discussion**

III.1 Sol.....	28
----------------	----

III.2 Gasoil .....	29
III.3 Solvants .....	29
III.4 Extraction par soxhlet.....	29
III.4.1 sol sableux .....	30
III.4.2 sol argileux .....	36
III.5 Extraction par ultrasons.....	40
<b>Conclusion</b> .....	44

## **Références bibliographiques**

## **ANNEXES**

**A.I** : Distribution granulométrique du solide

**A.II** : Incertitudes commises dans la détermination de la masse volumique du solide et du  
polluant

**A.III** : Résultats expérimentaux

## LISTE DES FIGURES

Figure II.1	: Schéma de l'installation expérimentale d'un soxhlet.....	21
Figure II.2	: Appareil à ultrasons.....	22
Figure II.3	: Appareil expérimentale rotavapeur.....	23
Figure III.4.1.1	: Evolution du rendement d'extraction en fonction du temps pour une contamination de $\Theta = 2$ jours de $S_{1,1}$ avec du dichlorométhane.....	31
Figure III.4.1.2	: Evolution du rendement d'extraction en fonction du temps pour une contamination de $\Theta = 2$ jours de $S_{1,1}$ avec du tétrachlorure de carbone....	32
Figure III.4.1.3	: Evolution du rendement d'extraction en fonction du nombre de cycles horaires pour le $S_{1,1}$ avec du dichlorométhane.....	32
Figure III.4.1.4	: Evolution du rendement d'extraction en fonction du nombre de cycles horaires pour le $S_{1,1}$ avec du tétrachlorure de carbone.....	33
Figure III.4.1.5	: Evolution du rendement d'extraction en fonction du nombre de cycles horaires pour le $S_{1,1}$ dans le cas de 6h, 8h et 16h.....	34
Figure III.4.1.6	: Evolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration de contamination.....	35
Figure III.4.2.1	: Evolution du rendement d'extraction en fonction du temps pour une contamination de $\Theta = 2$ jours de $S_{2,1}$ avec du dichlorométhane.....	37
Figure III.4.2.2	: Evolution du rendement d'extraction en fonction du nombre de cycles horaire pour une contamination de $\Theta = 2$ jours de $S_{2,1}$ avec du dichlorométhane .....	38
Figure III.4.2.3	: Evolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration de contamination pour une contamination de $\Theta = 2$ jours de $S_{2,1}$ pendant 8H avec du dichlorométhane.....	39
Figure III.4.2.4	: Evolution du rendement en fonction de l'âge de contamination pour les sols $S_{1,1}$ , $S_{1,2}$ , $S_{2,1}$ , $S_{2,2}$ .....	40
Figure III.5.1	: Evolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration de	

contamination pour le sol sableux S<sub>1,1</sub>.....41

Figure III.5.2 : Evolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration de

contamination pour le sol argileux S<sub>2,1</sub>.....42

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1	: Famille des hydrocarbures.....	8
Tableau I.2	: Influence du coefficient de partage Kow sur le comportement du polluant....	9
Tableau I.3	: Classement des méthodes de réhabilitation des sols pollués par les hydrocarbures.....	13
Tableau II.1	: caractéristique du gasoil.....	25
Tableau II.2	: propriétés physiques du dichlorométhane.....	26
Tableau III.1	: type de sol utilisé.....	29
Tableau III.2	: Influence de l'âge de la contamination sur le taux d'extraction.....	36

## NOMENCLATURE

### LETTERES LATINES

$d_A$ : Diamètre arithmétique.....	$\mu\text{m}$
$d_g$ : Densité du gasoil.....	
$d_h$ : Diamètre harmonique.....	$\mu\text{m}$
$d_p$ : Diamètre moyen des particules .....	$\mu\text{m}$
$d_s$ : Diamètre de surface.....	$\mu\text{m}$
$d_v$ : Diamètre de volume.....	$\mu\text{m}$
$d_i$ : Diamètre moyen des particules retenues dans le tamis d'ouverture $d_{Ai}$ .....	$\mu\text{m}$
$m_1$ : masse du sol humide.....	g
$m_2$ : masse du sol sec .....	g
$m_s$ : masse du solide.....	g
$m_{ex}$ : La masse d'eau en excès.....	g
$m_p$ : La masse de l'eau dans les pores.....	g
$m_t$ : La masse totale.....	g
$v_p$ : Volume de l'eau dans les pores.....	mL
$v_s$ : Volume du solide.....	mL
$v_t$ : Volume total .....	mL

### LETTRES GRECQUES

$\varepsilon$ : Porosité du solide	
$\rho_g$ : Masse volumique du gasoil.....	$\text{g}/\text{cm}^3$
$\rho$ : Masse volumique des particules solides.....	$\text{g}/\text{cm}^3$
$\omega_0$ : taux d'humidité (g d'eau/gde matière sèche)	
$\Theta$ : Âge de la contamination.....	jours

### ABREVIATIONS

HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

HTP : Hydrocarbures Totaux Pétrolier

**Chapitre I**  
**Bibliographie**

### INTRODUCTION GENERALE

Avec le développement de l'industrie, des hydrocarbures notamment, le risque de pollution des sols s'est accru, menaçant cette ressource non renouvelable qui joue un rôle clé dans le fonctionnement de la biosphère continentale et la dynamique des écosystèmes. La pollution constitue également une source de risques permanents pour l'être humain et son environnement (contamination du sous-sol et des eaux souterraines) en raison de son caractère toxique [1] et insidieux [2]. D'où, l'intérêt grandissant, ces dernières années, pour la préservation et la remédiation des sols.

Parmi les Industries les plus polluantes, celle du pétrole, de l'exploration à la distribution, constituent la source la plus importante de contamination des sols (déversements accidentels ou rejets non contrôlés dus à des pratiques inadéquates d'entreposage, de résidus industriels, des fuites de réservoirs souterrains, des ruptures d'oléoducs,...), des eaux souterraines et de surface. La dégradation naturelle des hydrocarbures est lente et certains composés, tels les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et le gasoil, présentent souvent un caractère cancérigène et/ou mutagène [1].

Plusieurs techniques de traitements sont utilisées pour la réhabilitation des sols pollués, faisant appel à des procédés thermiques, physico-chimiques et/ou biologiques.

Pour un même type de pollution par les hydrocarbures, les solutions peuvent être variées. Le suivi de l'efficacité d'un traitement de remédiation passe par différentes analyses (HPLC, CPG, GC/MS). Mais toutes ces techniques d'analyse sont conditionnées par l'efficacité d'extraction des polluants de la matrice du sol. Pour cela, nous avons orienté notre étude vers l'optimisation des méthodes d'extraction des polluants (les hydrocarbures et principalement le Gasoil). Parmi Les différentes techniques et méthodes d'extraction utilisées dans ce domaine on peut citer l'extraction par soxhlet et l'extraction par ultrasons qui ont fait l'objet de notre étude d'optimisation avec différents solvants (le Tétrachlorure de carbone et le Dichloromethane).

Pour cela, ce mémoire comprend essentiellement trois chapitres. Le premier chapitre est consacré à une revue bibliographique regroupant les études réalisées et liées à notre thème, *L'optimisation des méthodes d'extraction des polluants de la matrice du sol*. Dans le deuxième chapitre, nous présentons les appareils et leur principe de fonctionnement tel : le soxhlet, l'ultrason et le rotavapeur, et les différents produits et leur caractéristiques, tel : le

tétrachlorure de carbone, le dichlorométhane et le sulfate de sodium, utilisée au cours de cette étude et. Ceux-ci nous ont permis de réaliser plusieurs expériences d'extraction d'hydrocarbures du gasoil de la matrice des sols contaminés artificiellement, à des temps et à des puissances de chauffage variés, en vue d'en optimiser l'extraction. Le troisième chapitre regroupe : le protocole des essais réalisés sur les différents sols et dans les différents appareils utilisés et les résultats des expériences obtenus dans ce travail d'optimisation des méthodes d'extraction des hydrocarbures de la matrice du sol.

## **I.1 Généralités sur le sol**

On peut définir le sol comme étant une infime pellicule superficielle, meuble de la croûte terrestre, formée au cours des temps géologiques par une lente transformation des roches mères initiales et de la dégradation des matières organiques sous l'action des agents biologiques, chimiques et physiques (précipitations, variations de température,...) dont l'action se poursuit à nos jours [3]. C'est un milieu vivant constitué d'une phase solide minérale (grains) qui constitue le squelette du sol, d'une phase solide organique (humus), d'une phase liquide et d'une phase gazeuse

### **I.1.1 Texture**

La texture du sol peut être décrite qualitativement, en fonction de son aspect graveleux ou fin que lui confèrent les différentes particules minérales de sol, ou quantitativement, à partir de la répartition des graviers, sables (grossiers, fins), limons ou silt et argiles, sans tenir compte de la matière organique présente.

Un sol grossier et sableux par exemples est peu compact, perméable, aéré, et l'eau y est faiblement retenue et facile à drainer tandis qu'un sol fin ou argileux est compact, il retient beaucoup d'eau et devient plastique, collant et humide, puis dur en séchant. On parle de sol « lourd » même si sa densité est en fait souvent moindre [4]. La forte rétention d'eau des sols argileux constitue une bonne couverture protectrice des nappes phréatiques.

La granulométrie a pour objet la mesure de la taille ou plus exactement le rayon des particules élémentaires de la phase solide (répartition granulométrique, diamètre moyen) [5]. On peut classer les grains constitutifs du squelette du sol selon leurs diamètres ; les sables grossiers ( $2000\mu\text{m} \div 200\mu\text{m}$ ), les sables fins ( $200\mu\text{m} \div 50\mu\text{m}$ ), les limons ( $2\mu\text{m} \div 50\mu\text{m}$ ) et les argiles ( $< 2\mu\text{m}$ ) ; déterminés par granulométrie. Plusieurs méthodes peuvent être utilisées à cet effet, dont le tamisage (à sec, en phase humide), la sédimentométrie, la granulométrie laser,...

### **I.1.2 Structure**

Elle est conditionnée par les colloïdes, les argiles, les substances humiques, les oxydes et hydroxydes. Les argiles favorisent la fragmentation du sol en produisant des fentes de retrait à la dessiccation. Elles peuvent enrober les autres particules et colmater les pores. Elles peuvent fixer des composés organiques par adsorption sur leurs feuillets par l'intermédiaire des hydroxydes d'Aluminium et de Fer qui forment un revêtement pelliculaire.

### I.1.3 Porosité

La porosité du sol est l'ensemble des interstices (connectés ou non) d'une roche ou d'un autre matériau pouvant contenir des fluides (liquide ou gaz). C'est le volume des vides du matériau rapporté au volume total du matériau. Cette valeur est usuellement appelée  $\epsilon$ .

### I.1.4 Perméabilité

Il s'agit de l'aptitude d'un sol, d'un sédiment, d'un réservoir à se laisser drainer par l'eau, sous l'effet d'un gradient hydraulique. Elle exprime la résistance d'un milieu à l'écoulement de l'eau qui le traverse. Elle dépend de la structure et de la texture du sol considéré [6].

### I.1.5 Capacité d'échange

C'est la principale propriété chimique qui caractérise le sol, par rapport à une roche mère qui en est le plus souvent dépourvue. Elle exprime le nombre d'ions échangeables par unité de poids de sol. Selon les ions mis en jeu [7,8], on distingue

- La capacité d'échange cationique : elle est très dépendante de la texture du sol, et plus particulièrement de la teneur en argile et en matière organique.

- La capacité d'échange anionique : selon que les anions soient actifs ou inactifs on distingue :

\*dans le cas des acides humiques et fulviques ou des phosphates que les échanges ne sont que faiblement réversibles. On parlera de capacité d'adsorption ou de fixation pour les phosphates.

\*dans le cas des anions inactifs comme les sulfates, les chlorures et les nitrates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  et  $\text{NO}_3^-$ ), les liaisons mises en jeu sont de nature électrostatique.

## I.2 Pollution du sol

La pollution du sol est définie comme étant la dégradation d'un milieu naturel par des composés toxiques. Elle correspond à l'accumulation de composés toxiques qui ont des effets nocifs sur la croissance des plantes, la santé des animaux et des êtres humains. La pollution des sols provient le plus souvent d'anciennes pratiques sommaires d'élimination des déchets, des fuites ou d'épandage de produits chimiques (accidentels ou pas), et des retombées atmosphériques. [9]

La pollution des sols peut être, diffuse ou dispersée sur des superficies importantes ou localisée et concentrée (ponctuelle) suite à des rejets non contrôlés, des déversements accidentels ou intentionnels, ruptures d'oléoducs, fuites de canalisations souterraines.

Les polluants des sols sont extrêmement variés, on peut citer outre les hydrocarbures, les métaux lourds particulièrement mobiles, les engrais (nitrates, phosphates), les pesticides, les solvants chlorés et d'autres sous produits de l'industrie chimique.

### **I.2.1 Hydrocarbures**

Les hydrocarbures constituent les polluants majoritaires des sols du fait de l'utilisation à la fois massive et dispersée des produits pétroliers depuis des années.

Les hydrocarbures sont un mélange complexe des composés qui peuvent être classés en quatre familles :

- Les hydrocarbures aliphatiques et les hydrocarbures cycliques ;
- Les aromatiques comprennent, les mono aromatiques volatils tels le benzène, le toluène, les xylènes etc., les poly aromatiques (HAP), les naphthéno aromatiques et les composés soufrés tels les thiophènes et les dibenzothiophènes ;
- Les résines, hydrocarbures polaires contenant l'azote, le soufre et l'oxygène, sont des solides amorphes solubles dans l'huile ;
- Les asphaltènes ;

### **I.2.2 Pétroles bruts**

Ils se présentent le plus généralement sous forme liquide plus au moins visqueux, de couleur variant du vert au brun noir et dégagent une odeur d'hydrogène sulfuré, de térébenthine ou simplement d'hydrocarbures. Ce sont des mélanges très complexes d'hydrocarbures principalement utilisé comme source d'énergie.

Le pétrole contient des hydrocarbures sulfurés, de l'hydrogène sulfuré dissous et parfois même du soufre en suspension, il renferme des hydrocarbures azotés sous forme basique ou neutre. Il contient également de l'eau mais en très faible quantité, des sédiments et des sels minéraux dont la majeure partie est dissoute dans l'eau, le reste se trouvant sous forme de cristaux fins [10].

Le raffinage a pour but de transformer des pétroles bruts d'origines diverses en un ensemble de produits pétroliers. Parmi ces produits, on cite les produits énergétiques tel que les carburants et combustibles et les produits non énergétiques tel que les lubrifiants, paraffines, bitumes,...etc..

### **I.2.3 Gasoil**

C'est un mélange complexe d'hydrocarbures paraffiniques, naphthéniques, aromatiques et oléfiniques, avec principalement des hydrocarbures allant de C14 à C22, [11].

C'est l'un des principaux produits de distillation du pétrole brut. Le gasoil est une catégorie intermédiaire entre les légers et les lourds, c'est un liquide visqueux, propre et volatil [11]. Sa composition varie selon son origine et sa nature. Il est composé d'hydrocarbures saturés (n-alcanes, naphthènes) à plus de 60 %, les 40% restant étant des composés aromatiques [12].

### **I.3 Propriétés des polluants organiques (hydrocarbures)**

Trois types de propriétés peuvent être considérés :

1. les propriétés conventionnelles des matériaux purs (masse volumique, point d'ébullition, indice de réfraction) ;
2. celles qui décrivent le comportement du composé ou son interaction avec d'autres substance (coefficient de partage octanol/eau  $K_{ow}$ , solubilité dans l'eau, coefficient de diffusion dans l'air, etc.....) ;
3. celles qui décrivent l'évolution naturelle de polluant dans l'environnement sous des conditions particulières (vitesse d'hydrolyse dans l'eau, temps de séjour dans l'atmosphère, volatilisation à partir du sol).

Les deux derniers types de propriétés sont plus liés au comportement naturel des hydrocarbures dans l'environnement qu'aux propriétés physico-chimiques. Quelques exemples du deuxième type sont cités ci-dessous dans le tableau 1 qui regroupe les différentes familles de polluants d'hydrocarbures rencontrés dans le sol.

**Tableau I, Familles d'hydrocarbures [13]**

<b>Hydrocarbures</b>	<b>Principales propriétés</b>	<b>Exemples</b>	<b>Activités génératrices</b>
<b>Courants</b>	<p>Plus légers que l'eau</p> <p>Biodégradables</p> <p>Solubilité variable</p> <p>Volatils</p> <p>Viscosité variable</p> <p>Adsorption variable</p>	<p>Essence</p> <p>Gasoil</p> <p>Fioul domestique</p> <p>Carburants aviation</p> <p>Pétrole brut</p> <p>Naphta</p> <p>Solvants</p>	<p>Station-service</p> <p>Dépôts de stockage</p> <p>Installations de transport (oléoducs, fer, route, voie maritime)</p> <p>Raffineries</p> <p>Transport (fer, route)</p> <p>Usines de peintures</p> <p>Transport aerien</p>
<b>Lourds</b>	<p>Densité variable (en général plus lourd que l'eau)</p> <p>Peu biodégradables</p> <p>Peu Solubles</p> <p>Peu Volatils</p> <p>Visqueux</p> <p>Adsorption en général forte</p>	<p>Fioul lourd</p> <p>Goudron de pétrole</p> <p>goudrons de houille</p> <p>Créosotes</p> <p>Certaines huiles de coup</p>	<p>Chaudières industrielles</p> <p>Centrale thermique</p> <p>Usine à gaz</p> <p>Raffineries</p> <p>Traitement du bois</p> <p>Usinage des métaux</p>
<b>Halogènes Aliphatiques</b>	<p>Denses peu biodégradables</p> <p>Relativement solubles</p> <p>Volatils</p> <p>Fluides</p> <p>Adsorption en général faible</p>	<p>Nombreuses formules dont les plus courantes sont : TCE, TCA, PCE.</p> <p>Chloroforme</p>	<p>Traitement de surface</p> <p>Ateliers de mécanique</p> <p>Industries</p> <p>Nettoyage à sec</p>

### **I.3.1 Coefficient de partage Kow**

Les valeurs du Kow représentent la tendance d'un composé chimique à se distribuer entre une phase organique et une phase aqueuse. Il est défini comme étant la concentration d'un composé chimique dans l'octanol rapportée à sa concentration dans l'eau dans un système biphasique octanol-eau.

$$Kow = \frac{C_{\text{octanol}}}{C_{\text{eau}}} \quad \text{I. 1}$$

$C_{\text{octanol}}$  : concentration dans la phase octanol

$C_{\text{eau}}$  : Concentration dans la phase eau

Les composés à fort valeur de  $K_{OW}$  (c'est-à-dire facilement soluble dans l'octanol et moins dans l'eau) s'adsorbent mieux sur les particules solides, et sur la matière organique du sol. Les valeurs élevées du  $K_{OW}$  font que les hydrocarbures pourraient être extraits par des solvants organiques, [14]. La valeur relativement faible du coefficient de partage octanol-eau pour le gasoil ( $\log(K_{OW})$  compris entre 3,9 et 6) indique qu'il est faiblement soluble dans l'eau [15]. Dans le cas de  $K_{OW} > 10^4$ , les hydrocarbures sont très hydrophobes.

On peut décrire l'influence du coefficient de partage Kow sur le comportement du polluant vis-à-vis des phases aqueuses et solide par le tableau 2

**Tableau 2**, influence du coefficient de partage Kow sur le comportement du polluant [1]

<b>Coefficient de partage Kow</b>	<b>&gt; 10</b>	<b>&gt;100</b>
<b>Comportement vis-à-vis de l'eau</b>	<b>Hydrophile</b>	<b>Hydrophobe</b>
<b>Solubilité dans l'eau</b>	<b>Elevé</b>	<b>Faible</b>
<b>Solubilité dans la phase organique</b>	<b>Faible</b>	<b>Elevé</b>
<b>Coefficient d'adsorption</b>	<b>Faible</b>	<b>Elevé</b>
<b>Facteur de bio-concentration</b>	<b>Faible</b>	<b>Elevé</b>

Ce coefficient ne doit pas être confondu avec le rapport entre la solubilité dans l'octanol et la solubilité dans l'eau. Kow peut être corrélé à la solubilité dans l'eau, au coefficient

d'adsorption des sols/sédiments ou aux facteurs de bioconcentration dans la vie aquatique [16].

### **I.3.2 Solubilité dans l'eau**

La solubilité d'un composé organique dans l'eau peut être définie comme étant la quantité maximale dissoute dans l'eau pure à température donnée. Elle est significative pour les solides ou les liquides.

Les composés organiques solubles dans l'eau sont facilement dispersés dans l'environnement grâce au cycle hydrologique. Ils ont tendance à avoir de faibles coefficients d'adsorption sur le sol/sédiment et de faibles facteurs de bioconcentration dans la vie aquatique. Ils sont plus facilement biodégradables par les micro-organismes.

### **I.3.3 Coefficient d'adsorption Koc**

Le coefficient d'adsorption Koc sur les sols et les sédiments exprime la quantité d'organique adsorbée rapportée à la masse de carbone organique dans le sol (ou le sédiment) sur sa concentration dans une solution en équilibre

$$K_{oc} = \frac{\frac{\mu\text{g adsorbé}}{\mu\text{g carbone organique}}}{\frac{\mu\text{g}}{\text{mL}} \text{ solution}} \quad \text{I. 2}$$

Exprimé dans les unités ci-dessus, les valeurs de Koc peuvent varier de 1 à 10<sup>7</sup>. Ce coefficient trouve son importance dans le comportement naturel et le transport des contaminants dans le sol et les sédiments [1].

#### **I.3.4.1 Facteur de bioconcentration dans les organismes aquatiques BCF**

Il indique le degré d'accumulation d'un résidu dans un organisme aquatique (poisson) vivants dans une eau contenant ce produit : [1]

$$BCF = \frac{C_{\text{organisme}}}{C_{\text{eau}}} \quad \text{I. 3}$$

C<sub>organisme</sub> : Concentration du produit dans l'organisme

C<sub>eau</sub> : Concentration moyenne dans l'eau

## **I.4 Devenir des hydrocarbures dans l'environnement**

Le devenir des hydrocarbures rejetés dans la nature, qu'ils soient d'origine pétrolière ou synthétique, est fonction de leurs caractéristiques physico-chimiques (densité, solubilité, volatilité, coefficient de partage  $K_{OW}$ , coefficient d'adsorption  $K_{OC}$ ), des caractéristiques intrinsèques du sol et de son historique. Les composés à coefficient de partition  $K_{OW}$  élevé seront adsorbés en grande quantité dans le sol et ne sont pas entraînés avec l'eau en profondeur. Ces propriétés physicochimiques donnent des indications sur la répartition probable du polluant dans l'eau et dans le sol [17].

### **I.4.1 Principaux paramètres régissant le devenir des polluants dans le sol**

Le comportement et le devenir des polluants est complexe et est fonction [13,18]

- Des conditions de déversement et de la quantité déversée ;
- Des conditions spatiotemporelles de pression et de température dans le sol et des conditions climatiques ;
- Des variations verticales de perméabilité et la porosité qui influenceront principalement le transport du polluant dans la phase liquide mobile dans laquelle il est dissout (advection) ;
- De la saturation en eau (perméabilité relative) ;
- Du temps de contamination et de l'activité biologique du milieu souterrain ;
- De la complexité des mélanges, les fractions les plus légères pouvant se déplacer plus rapidement que les composés les plus lourds et les plus visqueux qui restent liés à la matrice du sol. Les propriétés telles que le coefficient de partage octanol-eau, la température d'ébullition, la solubilité dans l'eau, la bioconcentration sont des informations importantes qui nous renseignent sur le comportement naturel des polluants

L'importance et la cinétique de chacun de ces phénomènes de migration ou de transformation dépendent des caractéristiques physico-chimiques du sol, de la nature des polluants et des conditions climatiques/environnementales [13]. La contamination par les hydrocarbures modifie la texture du sol, diminue la teneur en argiles et augmente celle du sable [19]. Ce changement de texture du sol peut être attribué à l'adsorption des hydrocarbures sur les colloïdes minéraux du sol tel les argiles et les substances humiques. La contamination par les hydrocarbures se traduit également, [19, 20], par une diminution du pH et une augmentation significative de la conductivité.

### I.4.2 Atténuation naturelle

Les hydrocarbures dans les sols contaminés sont susceptibles d'être affectés naturellement par différents phénomènes tels l'évaporation, la dissolution, l'adsorption,.... C'est l'atténuation naturelle qui génère une réduction de la pollution, de la toxicité, de la mobilité ou la concentration des contaminants dans le sol. La biodégradation est l'un des processus les plus importants [19, 20].

\* Evaporation : elle touche les fractions de faible poids moléculaire et peut générer une pollution atmosphérique notable. Dans le cas de sols pollués par du pétrole brut à raison de 5%, la fraction volatilisée varie entre 10,5 et 33,1 % avec une moyenne de  $21,0 \pm 2,4\%$  [21]. Dans les processus de décontamination des sols, le taux d'enlèvement des hydrocarbures par volatilisation se situe entre 14 et 35% [22] et entre 48 et 97% [23].

\* Sédimentation : c'est le fait des fractions les plus lourdes qui conduit à la formation d'agrégats de haute densité difficilement biodégradables par voie naturelle ;

\* Photo-oxydation : elle touche plus particulièrement les composés aromatiques (non volatils et photosensibles) présents en surface et les vapeurs atmosphériques. Elle conduit à la formation de nombreux composés chimiques ;

\* Biodégradation naturelle : c'est un phénomène bien établi, désigné également sous le terme d'atténuation naturelle et qui repose sur le développement naturel des micro-organismes présents dans le sol. Les micro-organismes sont capables, après adaptation de leur métabolisme et par des mécanismes d'oxydation, de dégrader une grande variété d'hydrocarbures et/ou de xénobiotiques. Cette approche est passive et le processus de biodégradation dépend uniquement des conditions naturelles du site [24]. Une diminution significative des teneurs en polluants est alors incertaine et ne peut être envisagée que sur un très long terme.

Des études de terrain s'accordent pour estimer que l'atténuation naturelle est lente, avec un temps de demi-vie d'au moins deux ans [25] et un rendement d'élimination de 1,7% [26].

### I.5 Réhabilitation des sols

Pour résoudre un problème de décontamination d'un sol, il n'y a pas de solution exclusive. Le traitement à mettre en œuvre est souvent une combinaison de plusieurs techniques simultanément ou successivement [27]. En fonction de la nature du polluant, de la

géologie du site et des propriétés du sol, on peut opter pour différents types de techniques de traitement physique, chimique, ou biologique qui peuvent être réalisées in-situ ou ex-situ comme l'illustre le tableau 3

**Tableau.3 Classement des méthodes [28]**

<b>Techniques</b>	<b>Ex-situ</b>	<b>In-situ</b>
<b>Physiques par piégeage</b>	Mise en décharge étanche Stabilisation Vitrification Mise en tombeau sur site	Confinement et étanchification Stabilisation Piège hydraulique
<b>Physique par évacuation de la pollution</b>	Lavage des sols (tensioactif, eau chaude) Séparation physique Extraction Stripping air/eau des effluents liquides Adsorption sur charbon actif des polluants des gaz	Pompage de l'eau Pompage/Ecrémage Lavage à l'eau chaude Ventilation Extraction sous dépression d'air Bullage à l'air ou l'azote Venting
<b>Chimiques</b>	Lavage aux détergents solvants Ozonation (HC=CO2) Réduction des aromatiques & solvants chlorés Déshalogénéation des composés chlorés	Lavage par aspersion avec détergents ou soude
<b>Thermiques</b>	Incinération (lit fluidisé, four rotatif) Désorption thermique Vitrification	Vitrification (à titre expérimental)
<b>Biologiques</b>	Bioréacteur Biodégradation en tas Compostage, landfarming biopile	Ventilation et bullage Bioventing

### **I.5.1 Méthodes de réhabilitation des sols**

L'ensemble des techniques permettant de dépolluer les sites pollués peut être divisé en deux grandes catégories [27] :

- Traitement in situ
- Traitement ex situ

#### **I.5.1.1 Traitements in-situ**

Les traitements in-situ utilisent des procédés reposant sur le principe du transport actif et/ou réactif (balayage avec un vecteur liquide (eau) ou gaz (air) et transfert de matière d'un support solide imprégné vers une phase mobile sans excavation du sol. Les traitements in-situ, qui apparaissent comme les plus séduisants et les moins coûteux, sont plus complexes à mettre en œuvre (moins de 25% des opérations) et les résultats ne sont pas probants (durée du traitement et efficacité). Ils sont également proposés dans le cas de sites en activité, au sein d'agglomérations, dans le cas de sol pollués en profondeur ou sur une surface trop étendue pour avoir recours à la l'excavation. Par ailleurs, ce sont les seuls applicables en cas de pollution des nappes. [1]

**Stripping** : traitement par injection d'air ou de vapeur : il est adapté aux sols contaminés par des solvants chlorés ou par des produits organiques volatiles [27]. Le principe consiste à injecter de l'air ou de la vapeur sous pression dans le sol grâce à des puits d'injection afin de mettre en vapeur des composés volatiles. Des puits d'extraction permettent de récupérer les vapeurs toxiques qui sont traités par un filtre à air à charbon actif ou par un autre procédé. Le stripping désigne le mécanisme de transfert d'un polluant d'une phase liquide ou solide vers une phase gazeuse [26].

**Le Bioventing** ou la Bioventilation est une technologie de restauration in situ des sols qui combine les méthodes d'extraction à la vapeur et la bioremediation. Le bioventing permet d'aérer la zone insaturée afin que les micro-organismes indigènes du sol puissent mieux respirer et dégrader les polluants [29]. Ainsi, le bioventing permet de stimuler la biodégradation aérobie de certains contaminants. Ce traitement permet d'atteindre des rendements d'élimination de 90% selon la nature des polluants [29]. Ce procédé est particulièrement efficace pour le traitement des polluants volatils résiduels, des huiles et des lubrifiants du gasoil. Les temps de biorestoration peuvent s'étaler sur plusieurs mois et même dans certains cas sur deux à trois ans [28].

### I.5.1.2 Traitements ex-situ

Les traitements ex-situ après extraction, sont mis en œuvre sur le site même (sur site) ou ailleurs (hors site). Ces traitements sont effectués dans des installations appropriées : séparateurs granulométriques, extracteurs, laveurs à l'eau ou à la vapeur, incinérateurs, désorbeurs thermiques, etc... ils font intervenir beaucoup d'opérations unitaires : colonne de lavage gaz/liquide, lit fixe, réacteurs biologique, ils peuvent être de nature chimique, thermique ou biologique [30]

#### a. Les traitements biologiques

Ils consistent à stimuler, voire à créer la dégradation des polluants, sous l'action de micro-organismes indigènes ou rapportés [31, 32, 33], permettant ainsi la dégradation des composés organiques sous forme de molécules beaucoup plus simples (dioxyde de carbone, méthane, eau). Cette dégradation est réalisée par des organismes unicellulaires tels que bactéries, champignons et levures. On cite *le compostage* comme exemple qui consiste à mélanger les déchets à du compost et du fumier. Le tout est ensuite labouré afin de permettre le contact entre toutes les composantes et de conserver des conditions aérobies. Après le mélange, la matrice est recouverte par une membrane pour protéger la pile et encourager la croissance des bactéries.

#### b. Les traitements thermiques

Ils sont adaptés à des sols pollués par des matières organiques facilement oxydables et largement convertibles en gaz carbonique (CO<sub>2</sub>) et eau (H<sub>2</sub>O). Ce type de traitement consiste à détruire des polluants organiques par combustion, par pyrolyse ou par désorption thermique. Il existe deux méthodes de chauffage :

- *Chauffage direct* : le sol est chauffé à 1000°C directement en y introduisant de l'oxygène ; c'est une méthode simple mais coûte chère en terme d'énergie;
- *Chauffage indirect* : le sol est dans un four étanche. Il n'est pas en contact avec la source de chaleur. La température avoisine 600 à 800 °C et est suffisante pour extraire les polluants par désorption thermique.

Ces techniques engendrent une autre forme de pollution [15]. Des produits toxiques peuvent être formés tels du SO<sub>2</sub> ou des NOX.

### I.5.2 Critères de sélection des méthodes de dépollution

Les modalités d'application d'une technique seront différentes selon qu'il s'agit d'une friche industrielle abandonnée ou d'une usine en activité. De même, l'aménagement futur et

les délais de traitement sont pris en considération. La surface, l'état du terrain, la situation géographique sont également des paramètres importants d'un point de vue logistique.

L'état et la nature (physico-chimiques) du sol limitent fréquemment la sélection des méthodes de traitement. Les différences dans ces caractéristiques sont plus accentuées verticalement à cause des distinctions entre leurs processus de formation géologique. Ces différences vont conditionner la distribution et la mobilité de l'eau et des contaminants et de ce fait le traitement. Les caractéristiques suivantes sont généralement à prendre en compte [1] telles :

- l'homogénéité et isotropie ;
- la perméabilité ;
- la granulométrie ;
- Les Propriétés physico-chimiques des contaminants.

## **I.6 Extraction des hydrocarbures de la matrice du sol**

Le suivi de l'efficacité d'un traitement de remediation des sols est basé sur l'analyse des hydrocarbures qui nécessite au préalable l'extraction.

### **I.6.1 Extraction solide-liquide**

L'extraction solide- liquide est une opération de séparation d'un ou de plusieurs constituants solides ou liquides contenus dans un corps solide par solubilisation dans un solvant dans les récipients de tailles et de formes variables. Le solvant peut être liquide ou gazeux (vapeur d'eau ou fluides supercritiques).

Il existe plusieurs méthodes d'extraction solide-liquide, tel la lixiviation ou le lessivage, la percolation et la décoction. La lixiviation ou lessivage s'applique essentiellement à l'hydrométallurgie : le solide finement divisé est mis en contact avec une liqueur d'attaque chaude ou froide qui solubilise le soluté. La percolation consiste à laisser couler un solvant généralement chaud sur un lit de solide finement divisé afin de dissoudre les composants solubles qui y sont contenus. Dans le cas de la décoction, le solide est mis à bouillir dans un liquide en vue d'extraire les parties solubles, le traitement du malt en brasserie utilise cette méthode.

L'extraction solide-liquide, est caractérisée par une succession de trois étapes [30]. Un état initial où le corps solide finement divisé est mis en contact avec le solvant. Ce dernier va

imbiber le support et dissoudre l'élément soluble à extraire. Instantanément, un transfert de masse s'instaurera de la solution contenue dans le solide (riche en soluté) vers la solution extérieure entourant le solide (pauvre en soluté). Dès lors que les concentrations à l'intérieur et à l'extérieur du solide sont identiques. Un état d'équilibre est atteint.

Plusieurs facteurs influencent les performances ou l'efficacité de l'extraction, ils sont liés à l'état du solide et du soluté et à la nature du solvant.

### **I.6.1.1 Interaction entre solvant et soluté**

La manière dont une substance se dissout dans une autre dépend de sa nature et de celle du solvant, de la température et de la pression [34].

### **I.6.1.2 Nature du solvant**

Le solvant doit être sélectif, non polaire (polarité de l'hexane), non toxique, ininflammable et non explosif. Il doit posséder une grande capacité de dissolution, une température d'ébullition peu élevée et une faible viscosité [35].

### **I.6.1.3 Humidité**

Lors de l'utilisation de solvants hydrophobes, la diffusivité du soluté contenue dans un solide est inversement proportionnelle au taux d'humidité de ce dernier [36].

On peut citer également d'autres facteurs qui influencent les performances ou l'efficacité de l'extraction comme :

- Coefficient de partage
- Température
- Intensité d'agitation
- Temps de contact

## **I.6.2 Méthodes d'extraction des hydrocarbures**

Plusieurs techniques peuvent être utilisées dans le cadre de l'extraction des hydrocarbures du sol. On peut citer l'extraction par fluides super critiques ou par solvants. Dans le cadre de l'extraction par solvant on note principalement deux techniques qui sont l'extraction par soxhlet et l'extraction par ultrasons.

### I.6.2.1 Extraction par soxhlet

L'extraction par Soxhlet, permet de réaliser à chaud l'extraction par solvant d'un solide avec une grande efficacité [2]. C'est une technique très utilisée dans l'extraction des hydrocarbures du sol dont les performances sont fonction du nombre de cycles obtenus par chauffage et du type de solvant utilisé, certains solvants comme le chloroforme, le dichlorométhane, le tétrachlorure de carbone, l'acétonitrile, le n-hexane, l'acétone, le cyclohexane et le méthanol, sont couramment utilisés pour l'extraction des hydrocarbures du sol, parfois comme mélange de deux solvants à des proportions différentes ou égales et parfois seul un solvant est utilisé. Certains chercheurs effectuent l'extraction pendant 8h avec du dichlorométhane a raison de 6.5 cycles par heure dans le cas des hydrocarbures [37] et de 4cycles/h dans le cas des HAP [38] les extraits étant ensuite concentrés, redissous dans le n-hexane et stockés avant d'être analysés [37, 38]. D'autres préconisent un séchage des échantillons de sol avant l'extraction avec du dichloromethane [39] ou du chloroforme [40]. L'extraction des HAP avec du dichlorométhane pendant 16h après séchage des échantillons de sol permet de récupérer 96% des HAP initialement présents dans le sol sont récupérés [39]. A l'inverse, d'autres auteurs conseillent la stérilisation des échantillons et leur déshydratation au four pendant 3h, puis une extraction pendant 16h par un mélange de solvant hexane/acétone suivant un rapport (3 :1) [41]. Le rapport des mélanges de solvants tel n-hexane/acétone et dichlorométhane/méthanol varient selon les auteurs [41, 42, 43].

### I.6.2.2 Extraction par les ultrasons

Les ultrasons sont des vibrations de même nature que le son, mais de fréquences supérieures à la plus haute fréquence audible pour l'homme. Ce sont des vibrations produites dans la matière à une fréquence supérieure à 20 000 Hz. Ces ondes génèrent un mouvement rapide du solvant lié à sa compression et sa raréfaction, permettant d'accélérer la cinétique d'extraction en augmentant la diffusion intra particulaire du soluté cherché. L'extraction par ultrasons facilite l'agitation moléculaire du solvant et génère un bon contact entre le solvant et le solide. Et dans ce cas, le solvant ne peut être réutilisé d'où la nécessité de filtration [44].

Dans l'extraction par ultrasons, certains auteurs utilisent 10ml d'acetonitril pour l'extraction des hydrocarbures à partir d'1g de sol sec pendant 24h [45]. D'autres réalisent une double extraction par dichloromethane pour 5g de sol qui permet de récupérer 95% de diesel, [46].

Pour une mesure de TPH, 20mg de sol ont été extrait avec un mélange de solvant n-hexane/dichlorométhane suivant un rapport de (1 :1) pendant 16h puis sonifier pendant 30min à température ambiante [47]. Certain auteurs, pour la détermination des TPH, préconisent le séchage des échantillons de sol avant extraction à température ambiante en utilisant du tétrachlorure de carbone [48], d'autres l'utilisent dans une extraction qui se fait en trois étapes un premier lavage de 20 à 30g de sol a 50 ml de tétrachlorure de carbone dans un bain à ultrasons pendant 30min, l'extrait récupéré et relavé avec deux fois 25ml de tétrachlorure de carbone puis filtré par la suite pour analyse [49], d'autres, par contre, utilisent le dichloromethane pour une extraction répétée 5 fois pendant 10min pour des échantillons de 0,5 g de sol [50].

Ainsi, d'après cette illustration, on constate que plusieurs chercheurs se basent sur l'extraction par soxhlet et par ultrasons et cela en utilisant un ou plusieurs solvants, en réalisant une ou plusieurs extractions.

# **Chapitre II**

## **Matériels et produits**

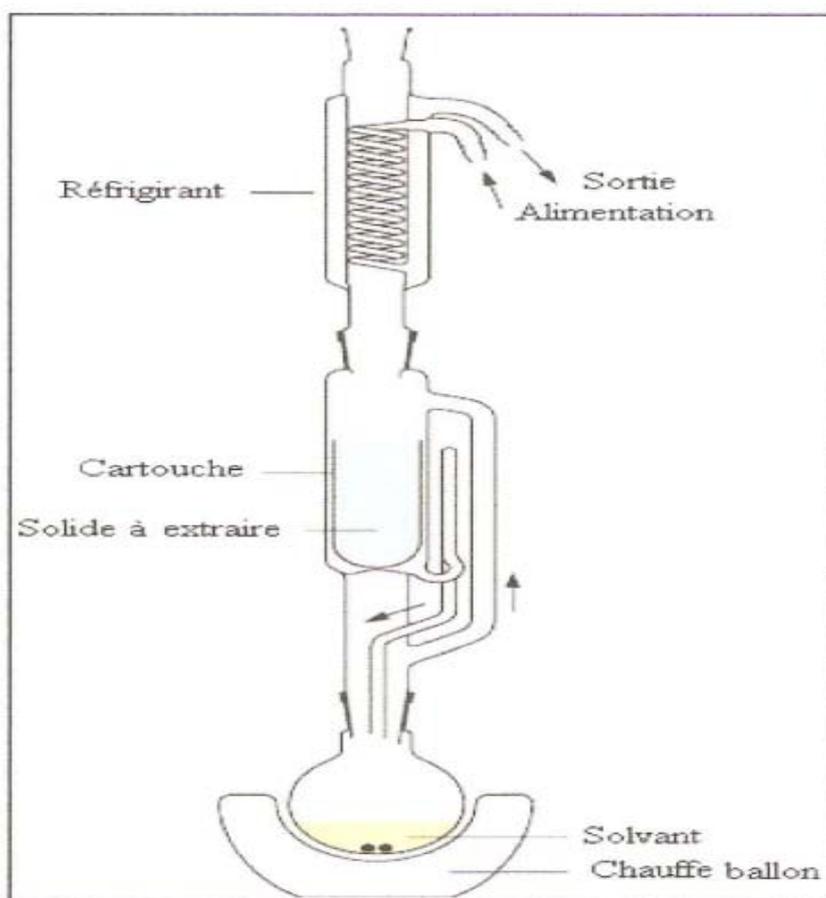
Dans cette partie, nous présentons les matériels et produits utilisés dans les essais d'extraction des hydrocarbures (gasoil) à partir d'un sol sableux et argileux, ainsi que les différentes méthodes de mesure utilisées au cours des expériences. Nous passerons par la suite en revue les différentes méthodes pour déterminer les caractéristiques physico-chimiques et biologiques du sol étudié.

## **II.1 Description de l'installation expérimentale**

### **II.1.1 Soxhlet**

L'appareil de Soxhlet représentée sur la figure II.1 se compose essentiellement de :

- Un corps en verre d'une capacité de 30mL dans lequel est placé la cartouche en papier filtre épais contenant le solide à extraire ;
- Un tube siphon ;
- Un ballon contenant le solvant d'extraction ;
- Un réfrigérant ;
- Un chauffe ballon ;



**Figure II.1 : Appareil soxhlet**

#### **II.1.1.1 Principe de fonctionnement**

Le chauffage du solvant entraîne le passage des vapeurs de solvant passant par le tube adducteur, qui se condensent dans le réfrigérant et retombent dans le corps de l'extracteur, faisant ainsi macérer le solide dans le solvant (chauffé par les vapeurs se trouvant en dessous). Le solvant condensé s'accumule dans l'extracteur jusqu'à atteindre le sommet du tube-siphon, qui provoque alors le retour du liquide dans le ballon (recyclage) chargé des

substances extraites. Le solvant contenu dans le ballon s'enrichit donc progressivement en composés solubles. Le cycle peut se répéter indéfiniment

Après un temps d'extraction donné le ballon contenant le mélange est retiré, le mélange est ensuite distillé dans un rotavapeur pour séparer le solvant et l'extrait.

### **II.1.2 Ultrasons**

La cuve ou le bain à ultrasons est un appareil d'extraction basé sur un système de vibrations (ultrasons) émises lors de l'extraction. Il est équipé d'un régulateur de température, d'une minuterie de temps, d'un panier pour mettre les échantillons tel que l'illustre la figure II.2



**Figure II.2 Appareil a ultrasons**

1. Couvercle
2. Panier
3. Cuve en acier inoxydable
4. Câble de réseau
5. Marche/Arrêt
6. Minuterie
7. Contact thermique

### **II.1.3 Rotavapeur**

Le rotavapeur est un appareil de séparation, il sert à séparer deux constituants liquides. Le rotavapeur est représenté sur la figure II.3, il est constitué de :

- Un bain thermostat à température réglable ;
- Un appareil rotatif qui comporte un support de ballon contenant la solution (solvant+ extrait)
- Un réfrigérant
- Un ballon recette.

Lorsque la solution (solvant + extrait) est chauffée, les vapeurs de solvant passent par le tube adducteur, se condensent dans le réfrigérant et retombent dans le ballon recette, séparant ainsi l'extrait du solvant. L'extrait reste donc dans le ballon initial et est récupéré pour être séché et ensuite pesé.

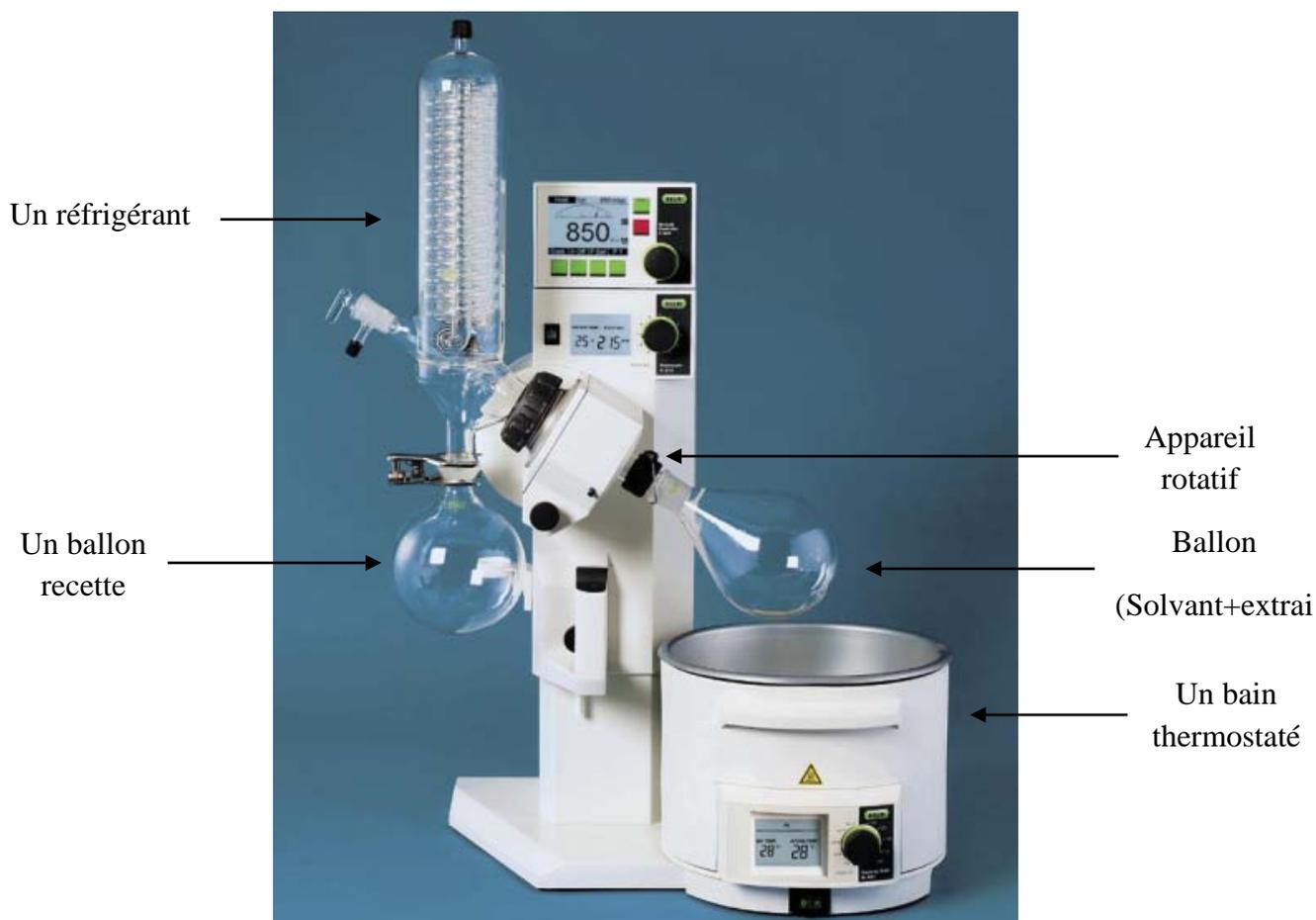


Figure II.3 : Schéma de l'installation expérimentale du rotavapeur

## II.3 Caractéristiques physico-chimique du sol et du gazoil

### II.3.1 Masse volumique du sol

La masse volumique du solide est définie comme le rapport de sa masse sur son volume. Elle a été déterminée par la méthode pycnométrique qui consiste à combler les interstices du sol par de l'eau. La détermination de la masse volumique du sol consiste à introduire une masse ( $m_s$ ) connue du sol dans une éprouvette graduée qu'on remplit par la suite avec un volume connu d'eau jusqu'à un certain volume  $V_t$ .

La masse totale  $m_t$  pesée est la somme de la masse du solide, de la masse de l'eau dans les pores et de celles en excès.

$$\rho_s = m_s/v_s = m_s / (v_t - v_p)$$

**II.2**

$$v_p = m_p/\rho_{H_2O} = (m_t - m_s - m_{ex}) / \rho_{H_2O}$$

$m_t$  : masse totale avec  $m_t = m_s + m_{ex} + m_p$

$m_p$  : masse de l'eau dans les pores

$m_s$  : masse du solide

$v_s$  : volume du solide

$v_p$  : volume d'eau emprisonné dans les pores.

$v_t$  : volume du apparent du solide avec  $v_t = v_s + v_p$

$\rho_s$  : masse volumique du solide

### **II.3.2 Distribution granulométrique du sol**

La répartition granulométrique du sol est déterminé par le tamisage d'une masse donnée de sol (500g). On pèse le solide recueilli sur chacun des tamis et les résultats sont portés sous forme de pourcentage (%) pondéral retenu ou pourcentage (%) cumulatif (AnnexeI)

## **II.4 Caractéristique du gasoil**

### **II.4.1 Masse volumique du gasoil**

La masse volumique du gasoil a été déterminée par deux méthodes la première en utilisant un densimètre et la deuxième par un pycnomètre.

Dans le cas de l'utilisation du densimètre, nous avons plongé plusieurs fois le densimètre dans une éprouvette gradué remplie de gasoil, ensuite on procède à la lecture du résultat à chaque fois.

Dans le cas de l'utilisation du pycnomètre, nous avons commencé par mesurer la masse du pycnomètre à vide à l'aide d'une balance analytique de  $10^{-4}$  de précision, ensuite on remplit le pycnomètre d'eau distillée et on le pèse de nouveau. Par la suite, après avoir vidé et séché le pycnomètre, nous l'avons rempli de gasoil et nous l'avons pesé. Connaissant le volume du pycnomètre, nous avons déterminé la masse volumique du gasoil.

Le tableau II.1, ci-après présente quelques caractéristiques du gasoil

**Tableau II.1** Caractéristiques du gasoil [1]

<b>Caractéristiques physiques</b>	<b>Caractéristiques chimiques</b>
Etat physique liquide	Masse volumique à (15 °C) 820-850 kg/m <sup>3</sup>
Odeur caractéristique	Point éclair > 55°C (ISO 2719)
Non miscible dans l'eau	Pression de vapeur < 100 hpa/10hpa
Soluble dans un grand nombre de solvant organique	Viscosité cinématique $2 < \mu < 4.5$ ( $\mu$ ) à 40°C
Couleur jaune	-

#### **II.4.2 Dosage du gasoil- Méthode gravimétrique**

Une quantité de 5 g de sol polluée par du gasoil est soumise à une extraction à l'aide d'un appareil soxhlet ou ultrasons en utilisant un solvant donné pendant un temps défini. Le mélange recueilli (extrait-solvant) est distillé à l'aide d'un rotavapeur et l'extrait obtenu est ensuite placé dans une étuve à 40° C et pesé au fur et à mesure jusqu'à obtention d'un poids constant [1].

#### **II.5 Solvants**

Dans le cadre de ce travail, deux solvants seront utilisés, le tétrachlorure de carbone CCl<sub>4</sub> et le dichloromethane CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Voici quelques caractéristiques spécifiques à ces deux solvants

##### **II.5.1 Tétrachlorure de carbone**

Le tétrachlorure de carbone (tétrachlorométhane) est un halogénure d'alkyle volatil, dont la présence dans l'environnement est largement attribuable à des sources anthropiques. C'est un liquide dense, clair, incolore, ininflammable, d'odeur caractéristique étherée. Un millilitre de tétrachlorure de carbone se dissout dans 2 L d'eau; il est miscible avec de nombreux solvants organiques. Stable dans les conditions normales d'emploi, à température ordinaire, il se décompose à la chaleur pour former de l'acide chlorhydrique, de l'anhydride carbonique, et du phosgène (dichlorure de méthanoyle, oxychlorure de carbone ou dichlorure de carbonyle COCl<sub>2</sub>). Sa pression de vapeur est de 13 kPa à 25°C. Le tétrachlorure de

carbone trouve son utilisation comme intermédiaire pour la fabrication de chlorofluorométhane.

## **II.5.2 Dichloromethane**

Le dichloromethane  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est un solvant chimique de masse moléculaire 84.9 utilisé dans les lavages des sols pollués par les hydrocarbures. C'est un liquide incolore d'odeur caractéristique. Cette substance est suspectée d'être cancérigène pour l'homme [51].

### **II.5.2.1 Propriétés physique**

Le tableau II.2, ci-après présente Les propriétés physiques du dichloromethane

**Tableau II.2** propriétés physiques du dichlorométhane [51]

<b>Caractéristiques</b>	<b>Valeurs</b>
Point d'ébullition	40°C
Densité relative	1.3
Solubilité dans l'eau 20°C	1.3 g/100ml
Tension de vapeur à 20°C	47.4 kpa
Température d'auto-inflammation	640°C

**Chapitre III**  
**Résultats expérimentaux**  
**et discussion**

La détermination du taux de contamination des sols pollués par les hydrocarbures et du taux d'enlèvement ou de l'efficacité de la remédiation de ces sols, exige une étape d'extraction préalable à l'analyse. L'efficacité de l'extraction des hydrocarbures des échantillons de sol et l'analyse avant et après traitement de remédiation par différentes techniques sont déterminantes pour la prise de décision de traiter le sol et le suivi de l'efficacité d'un traitement.

Ce sont en général les techniques d'extraction par soxhlet ou par ultrasons qui sont communément utilisées pour l'extraction des hydrocarbures de la matrice du sol. Les résultats d'analyses peuvent être influencés par les solvants utilisés et la procédure d'extraction employée.

L'objectif de notre travail est l'optimisation des paramètres d'extraction des hydrocarbures par soxhlet et par ultrasons. Nous étudierons l'influence du temps d'extraction, du degré et de l'âge de la pollution dans le cas des deux solvants pour deux types de sol pollués artificiellement par du gasoil. Après extraction du gasoil de la matrice du sol, les hydrocarbures pétroliers totaux (TPH) extraits sont déterminés par gravimétrie. En effet, dans le cas particulier du suivi de l'influence du solvant, de la teneur en gasoil, du type de sol, sur l'efficacité de l'extraction des hydrocarbures de la matrice du sol, le nombre d'analyses à réaliser est élevé et peut rendre la tâche rapidement coûteuse si celles-ci étaient effectuées par les techniques chromatographiques et/ou spectrométriques (CPG, HPLC, CG/MS). En effet, la détermination des hydrocarbures totaux du gasoil (TPH) par pesée de l'extrait a l'avantage d'être simple et rapide, une bonne corrélation entre les résultats de mesure des TPH par gravimétrie et par chromatographie étant établie [1].

### **III.1 Sol**

Les sols étudiés proviennent selon le cas :

- Sol(1) : d'une plage à l'est d'Alger (Ain Taya), prélevé au voisinage d'une bouche d'égout.
- Sol(2) : à caractère argileux est prélevé au niveau de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger.

Les deux types de sols ont été tamisés à différents diamètres de particules, pour l'obtention de quatre types de sols comme il est représenté sur le tableau III.1

**Tableau III.1** Types de sol utilisé.

Sol	Diamètre harmonique des particules $d_h$ ( $\mu\text{m}$ )
S 1.1 : Sableux	241.03
S 1.2 : Sableux	40
S 2.1 : Argileux	185.78
S 2.2 : Argileux	40

Les sols tamisés ont été lavés à l'eau puis stérilisés par séchage à l'étuve à 120°C pendant 24h pour éliminer toute présence de matière organique et de micro-organismes.

### **III.2 Gasoil**

Le gasoil utilisé est un gasoil disponible dans le commerce, il provient de la station de service d'Ain-naadja en date du 15 Avril 2009.

### **III.3 Solvants**

Dans le cadre de ce travail, deux solvants ont été utilisés : le tétrachlorure de carbone ( $\text{CCl}_4$ ) et le dichlorométhane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

### **III.4 Extraction par soxhlet**

L'extraction des hydrocarbures totaux du gasoil par soxhlet a été réalisée sur des échantillons de sol de 5g, contaminés à raison de 10  $\text{g.kg}^{-1}$  par du gasoil. Dans une première étape, les échantillons ont été conservés pendant 2 jours dans des boîtes de pétrie à température basse pour éviter une éventuelle évaporation. Nous avons également réalisé des extractions pour quelques échantillons contaminés à 10  $\text{g.kg}^{-1}$  mais pour un âge de contamination de 0 jours. Toutes les extractions ont été effectuées avec deux solvants pour différents temps et différents degrés de chauffage.

Au préalable, nous avons réalisé des essais préliminaires en l'absence de sol pour évaluer les pertes dues au soxlet et au rotavapeur.

**a. Rotavapeur**

Les essais ont été effectués pour différentes masses de gasoil [10, 20, 30, 40, 50, 860,6] mg mélangées avec 50 mL de dichlorométhane ou de tétrachlorure de carbone, puis distillés en utilisant le rotavapeur. L'extrait (gasoil) obtenu est ensuite séché à 40°C pour être ensuite pesé à l'aide d'une balance analytique ( $10^{-4}$ g). Les résultats obtenus montrent que les pertes dues au rotavapeur varient entre 5 et 21% pour le dichlorométhane et entre 10 et 35% pour le tétrachlorure de carbone. On note que les pertes sont d'autant plus importantes que le volume de gasoil est petit, cependant une perte plus importante est constatée dans le cas du tétrachlorure de carbone, bien que les essais aient été repris deux fois pour chaque volume.

**b. Soxhlet-rotavapeur**

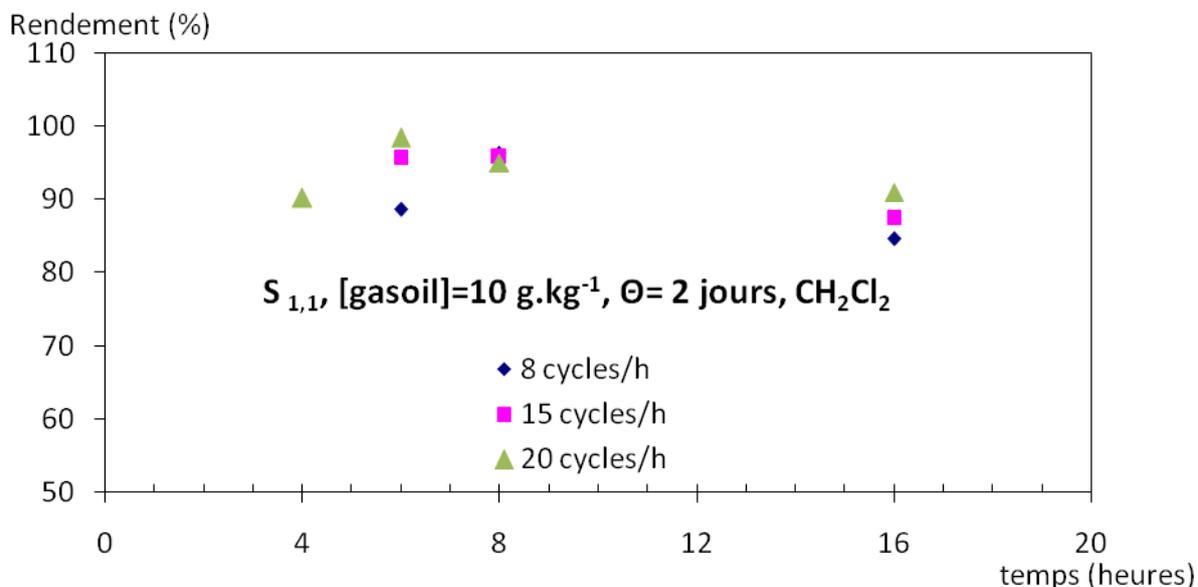
Pour estimer les pertes dues au soxhlet, des essais préliminaires ont été réalisés pour deux volumes de 1 et 2 mL de gasoil mélangés avec 50 mL de dichlorométhane. L'extrait (gasoil) obtenu est distillé dans le rotavapeur et séché à 40°C pour être ensuite pesé. Les résultats obtenus montrent que les pertes dues au soxhlet sont négligeables, car après distillation des mélanges extraits-solvant, on constate une perte de 5% pour un volume de gasoil de 1mL dans le cas du dichlorométhane, ce qui est dû certainement au rotavapeur compte tenu des résultats obtenus précédemment.

**III.4.1 sol sableux**

Les essais d'extraction du gasoil du sol ont porté sur des échantillons de sol sableux de 5 g contaminés à raison de  $10 \text{ g.kg}^{-1}$  pendant un temps  $\Theta = 2$  jours. Nous avons réalisé l'extraction du gasoil du sol contaminé par soxhlet en utilisant le dichlorométhane et le tétrachlorure de carbone et avons étudié l'influence du temps d'extraction, de la température de chauffe, du nombre de cycles horaire et de l'âge de contamination. Pour tous les essais, le mélange extrait est recueilli et distillé en utilisant le rotavapeur. Après distillation l'extrait est séché à 40°C durant 3 à 4 jours pour le cas du dichlorométhane et pendant 7 à 10 jours pour le tétrachlorure de carbone (jusqu'à poids constant), pour être ensuite pesé et déterminer ainsi la quantité d'hydrocarbure du gasoil extraite.

**a. Influence du temps**

Les résultats d'extraction du gasoil par le dichlorométhane sont présentés sur la figure III.4.1.1 dans le cas du sol sableux.



**Figure III.4.1.1 Evolution du rendement en fonction du temps pour le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$**

Il ressort clairement que le rendement d'extraction est meilleur pour un temps de 6 heures (98%) et augmente avec le nombre de cycles horaires ou la température de chauffe (20 cycles par heure). Au-delà de 6 heures le rendement d'extraction semble diminuer, il demeure toutefois supérieur à 84% dans tous les cas.

Les résultats d'extraction des hydrocarbures du gasoil par le tétrachlorure de carbone représentés sur la figure III.4.1.2 montrent comme pour le dichlorométhane, que le rendement augmente avec le nombre de cycles horaires. Il atteint 94% pour un temps d'extraction de 8 heures à raison de 20 cycles par heure. Les rendements d'extraction des hydrocarbures du gasoil par le tétrachlorure sont supérieurs à 80% et légèrement plus faibles que ceux obtenus avec le dichlorométhane dans le cas d'un sol sableux  $S_{1,1}$  contaminé à  $10 \text{ g.kg}^{-1}$ .

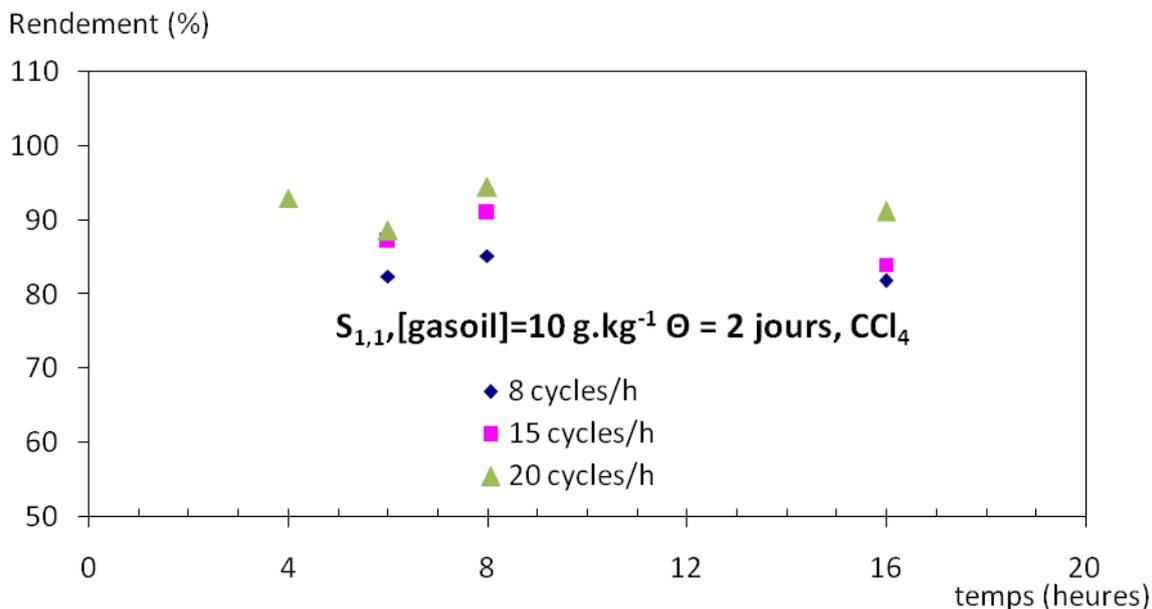


Figure III.4.1.2 Evolution du rendement en fonction du temps pour le  $\text{CCl}_4$

Aussi, le dichlorométhane semble plus adapté que le tétrachlorure de carbone pour l'extraction des hydrocarbures du gasoil de la matrice du sol en termes de rendement et de temps d'extraction.

**b. Influence du chauffage**

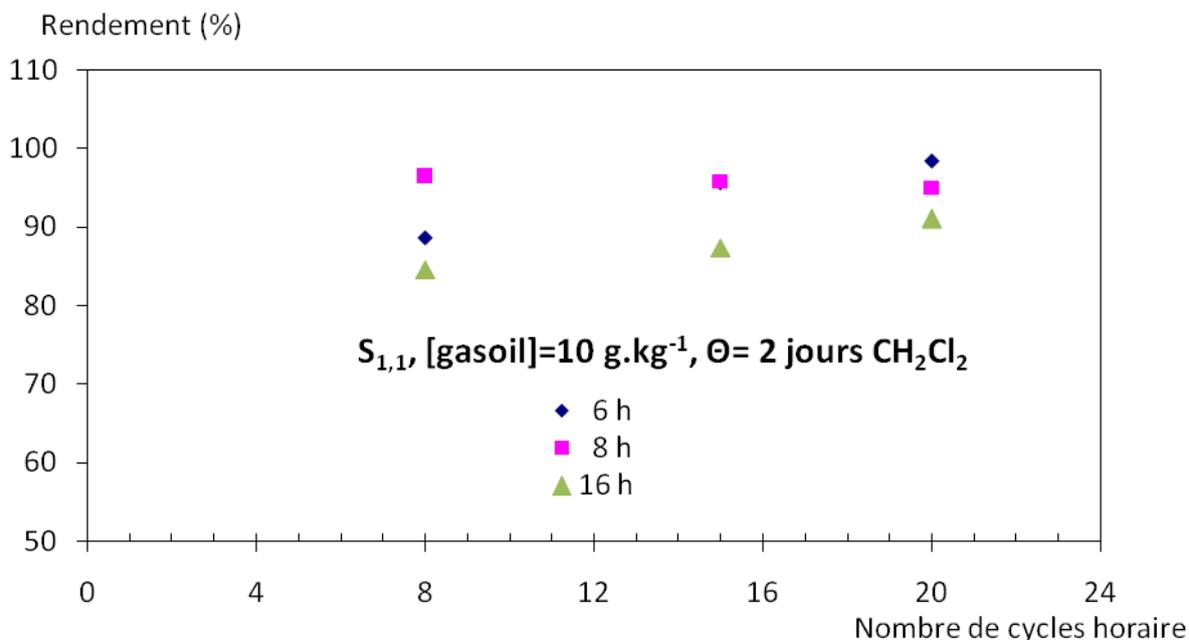


Figure III.4.1.3 Evolution du rendement en fonction du nombre de cycles par heure pour le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

On remarque que les résultats de mesure du rendement d'extraction par le dichlorométhane en fonction du nombre de cycles horaires représentés sur la figure III.4.1.3 que le rendement d'extraction est une fonction croissante de la température de chauffe. Il est optimal (98%) pour un temps d'extraction de 6 heures dans le cas du dichlorométhane et diminue lorsque le temps d'extraction augmente (16 heures) dans les mêmes conditions d'essais. En effet, l'opération d'extraction pour un temps de 16h, est réalisée en discontinu, en deux étapes de 8h. Au delà de 15cycles par heure, l'augmentation du chauffage ne génère pas une augmentation significative du rendement d'extraction (< 2.1%) lorsqu'on passe à 20 cycles par heure.

Dans le cas du tétrachlorure de carbone figure (III.4.1.4), l'augmentation de la puissance de chauffe génère une élévation du rendement d'extraction de 11% pour les temps d'extraction de 8 et 16 heures et de 7% dans le cas de 6 heures d'extraction. Au delà de 15 cycles par heure, l'augmentation de la puissance de chauffe génère une faible amélioration du rendement d'extraction qui se situe entre 1 et 3% pour les temps de 6 et 8 heures.

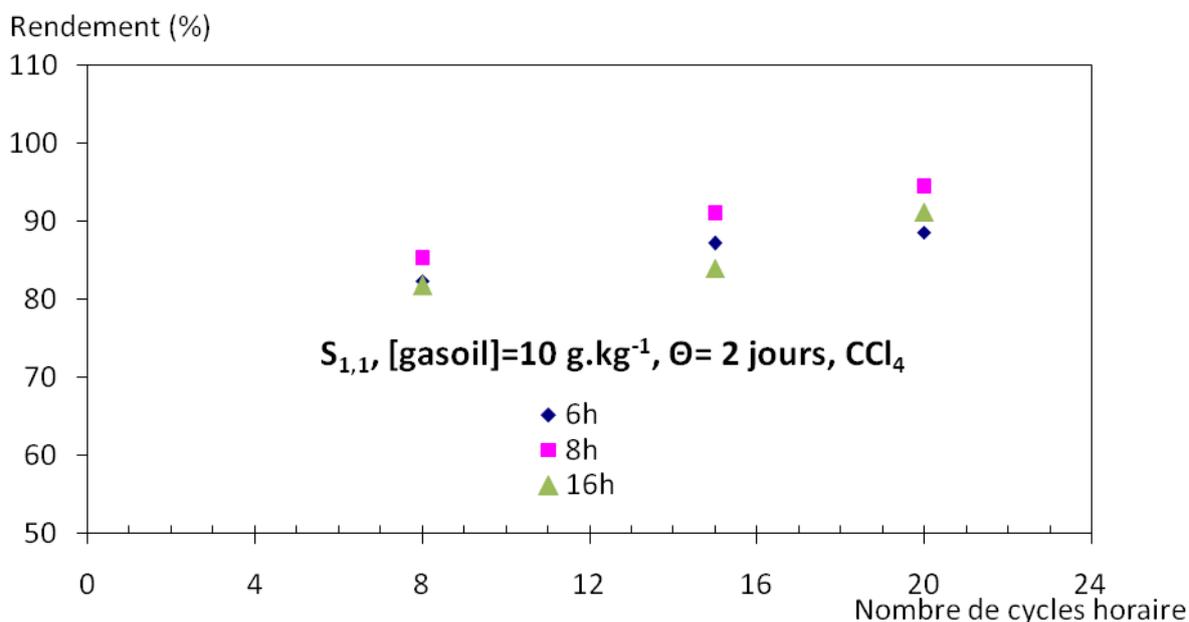
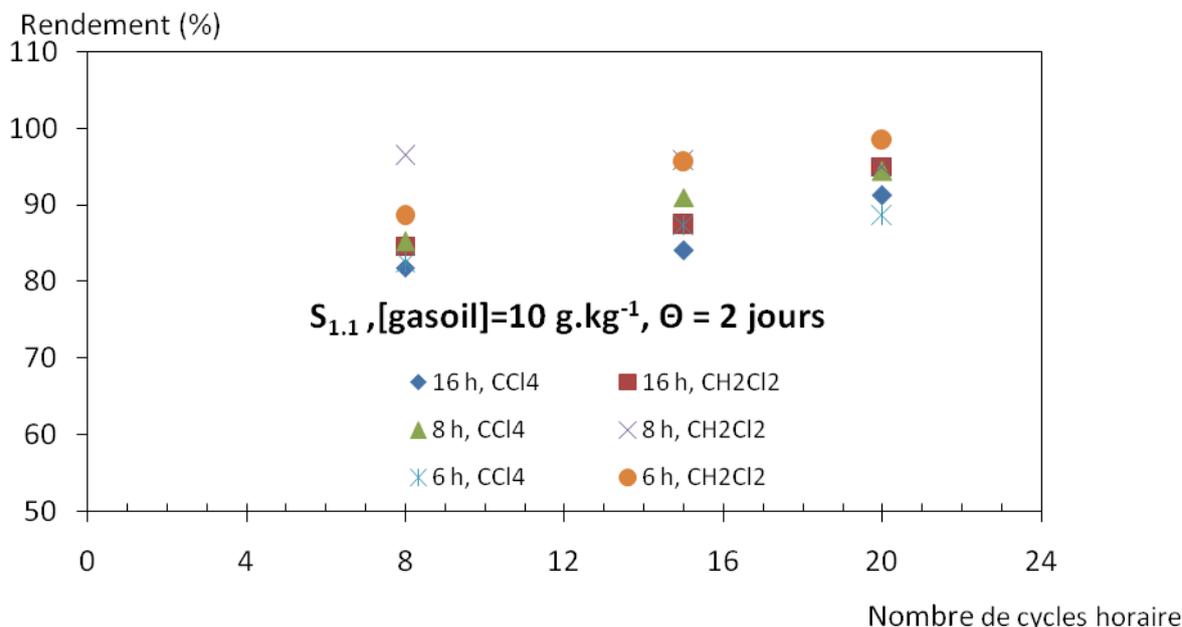


Figure III.4.1.4 Evolution du rendement en fonction du nombre de cycles par heure pour le  $\text{CCl}_4$

### c. Influence du solvant

La figure III.4.1.5 représente l'influence du solvant sur le rendement d'extraction pour différents temps en fonction de la puissance de chauffe.



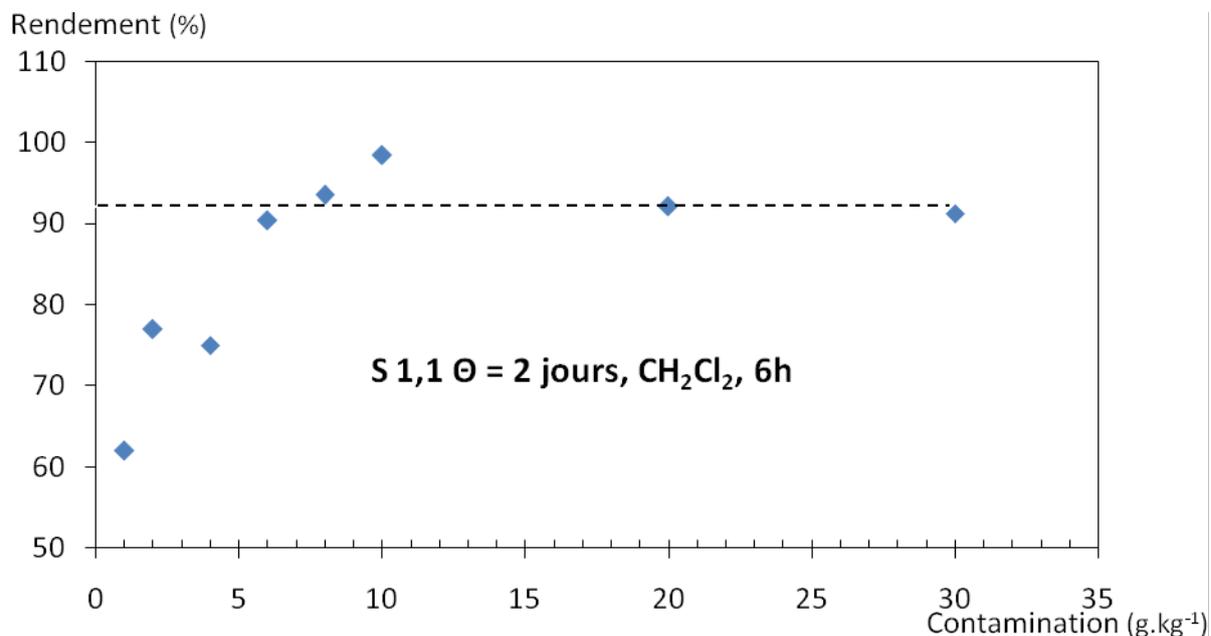
**Figure III.4.1.5 Evolution du rendement d'extraction en fonction du nombre de cycles horaires pour le S 1.1 dans le cas de 6h, 8h et 16h**

On observe que les meilleurs rendements sont obtenus pour des temps d'extraction compris entre 6 et 8 heures. Pour un temps de 8 heures, le rendement est indépendant de la puissance de chauffe dans le cas du dichlorométhane et se situe entre 95 et 96%. A l'inverse, dans le cas du tétrachlorure de carbone, l'augmentation de la puissance de chauffe améliore sensiblement le rendement de 85,2 à 94,4%. Pour un temps d'extraction de 6 heures, le rendement augmente avec l'augmentation de la puissance de chauffe indépendamment du type de solvant. Toutefois, au-delà de 15 cycles par heure, le rendement reste pratiquement constant.

Le dichlorométhane donne de meilleurs rendements d'extraction pour les différents essais. Ils se situent entre 96 et 98% pour des cycles horaires compris entre 15 et 20.

Aussi, nous adopterons pour les essais qui suivent un temps d'extraction de 6 heures et une puissance de chauffe correspondant à 20 cycles par heure, en utilisant le dichlorométhane. Les résultats de mesure du rendement d'extraction pour différents taux de contamination du sol par le gasoil sont représentés sur la figure III.4.1.6

**d. Influence du taux de contamination**



**Figure III.4.1.6 Evolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration**

Il ressort clairement que le rendement d'extraction dans ce cas, figure (III.4.1.6), atteint une valeur moyenne de l'ordre de 92% pour des taux de contamination supérieurs ou égaux à 6 g.kg<sup>-1</sup>. Pour des teneurs plus faibles (< 6 g.kg<sup>-1</sup>), le rendement d'extraction accuse une importante diminution, il atteint 62% pour une teneur en gasoil de 1 g.kg<sup>-1</sup>. Ces derniers essais, en particulier dans le cas des faibles teneurs en gasoil, devraient être reproduits pour vérifier les résultats obtenus. Dans le cas de la confirmation de ces résultats, il faudrait reconsidérer les conditions d'essais tel le temps, la température de chauffe, la masse du sol et le volume du solvant.

**e. Influence de l'âge de la contamination**

Des essais ont été réalisés pour déterminer l'influence de l'âge de la contamination sur le taux d'extraction pour les deux solvants, pour différentes températures de chauffe et différents temps. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau III. 2

**Tableau III.2** Influence de l'âge de la contamination sur le taux d'extraction

solvants Θ (jours)	Rendement (%) obtenus par Dichloromethane			Rendement (%) obtenus par Tétrachlorure de carbone		
	6h, 8 cycles/h	6h, 20 cycles/h	4h, 20 cycles/h	6h, 8 cycles/h	6h, 20 cycles/h	4h, 20 cycles/h
0	87	98	90	82	89	93
2	88	97	92	96	94	93

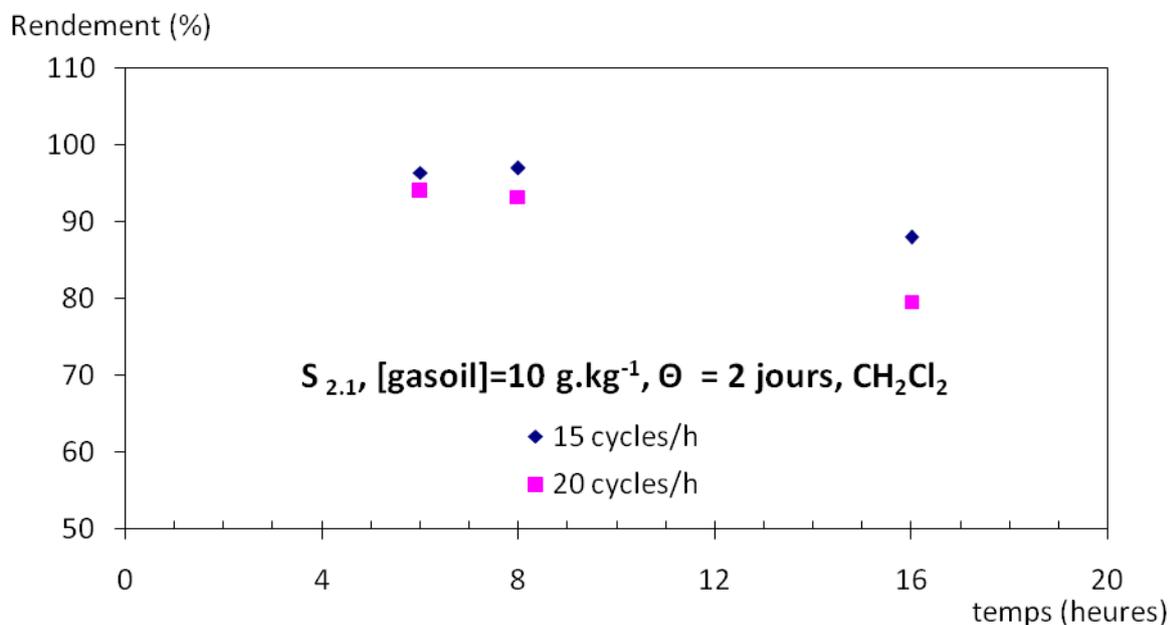
Il ressort du tableau (III.2) que dans le cas de l'extraction par le dichlorométhane, l'âge de la contamination n'a pas une grande influence sur le taux d'extraction, contrairement à la puissance de chauffe, car le rendement d'extraction enregistre une moyenne de 87% pour un nombre de cycles horaires égale à 8 et une moyenne de 97% pour une puissance de chauffe de 20 cycles par heure. Par contre, si l'on compare les résultats d'extraction par le tétrachlorure de carbone, on observe une légère diminution de 5 à 14% du taux d'extraction pour des contaminations de  $\Theta = 0$  jours respectivement dans le cas de (6 h, 20 cycles/h) et (6 h, 8 cycles/h).

#### **III.4.2 sol argileux**

Dans un second lieu, des essais d'extraction ont été réalisés avec un sol argileux  $S_{2.1}$ . Les essais d'extraction du gasoil ont porté sur des échantillons de 5g de sol argileux  $S_{2.1}$  contaminé à raison de  $10 \text{ g.kg}^{-1}$ , les extractions ont été réalisées par soxhlet en utilisant du dichlorométhane. Nous avons étudié l'influence du temps d'extraction et de la température de chauffe. Pour tous les essais, l'extrait recueilli est distillé au rotavapeur puis laissé à sécher à  $40^\circ\text{C}$  pour être pesé pour déterminer la quantité d'hydrocarbures du gasoil extraite.

Les résultats obtenus sont exprimés dans les figures III.4.2.1, III.4.2.2, III.4.2.3, III.4.2.4.

**a. Influence du temps**

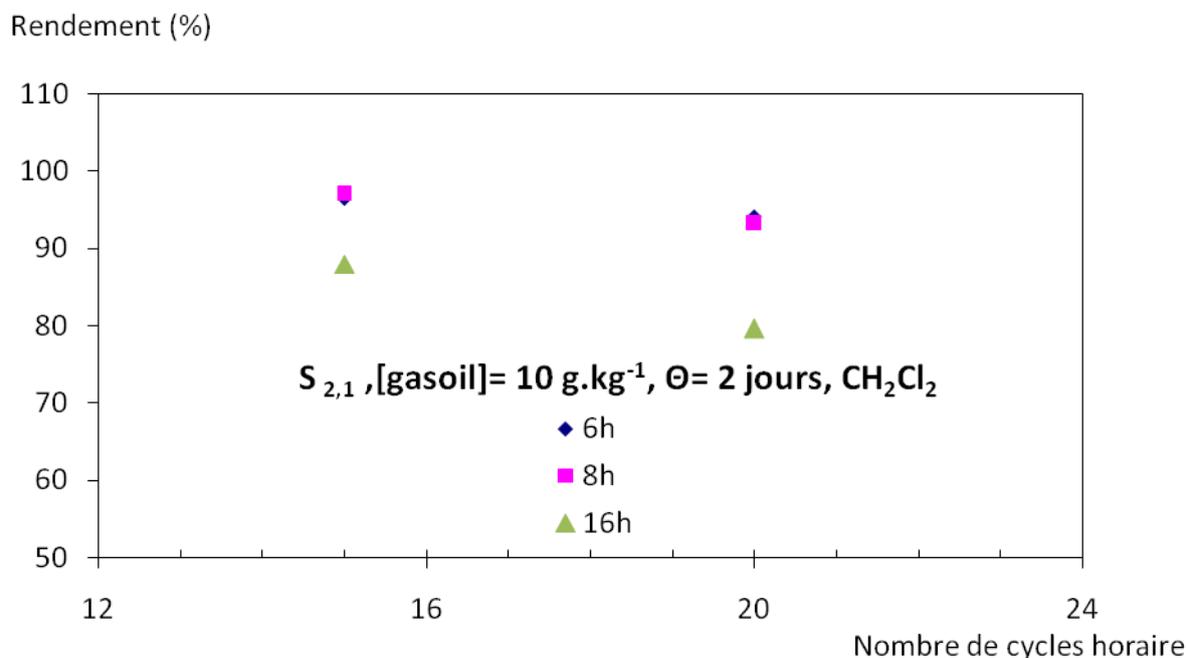


**Figure III.4.2.1 Evolution du rendement d'extraction en fonction du temps dans le cas du sol argileux**

Les résultats d'extraction du gasoil de la matrice du sol argileux  $S_{2.1}$  ( $d_p = 320 \mu\text{m}$ ) contaminé à 10 g.kg<sup>-1</sup> représentés sur la figure III.4.2.1, mettent en évidence des rendements d'extraction optimums qui atteignent une moyenne de 93% pour des temps compris entre 6 et 8 heures et une température de chauffe correspondant à 15 cycles par heures. Au-delà de 8 heures d'extraction ( $t = 16$  heures), le rendement chute sensiblement de 5% pour des puissances de chauffe de 20 cycles par heure et de 14% pour 15 cycles par heure. De la même façon que dans le cas d'un sol sableux ( $d_p = 449 \mu\text{m}$ ), le rendement d'extraction n'est pas affecté par les textures et la granulométrie des sols étudiés.

**b. Influence du chauffage**

La figure III.4.2.2 représente l'influence de la puissance de chauffage sur le taux d'extraction du gasoil du sol  $S_{2.1}$ .



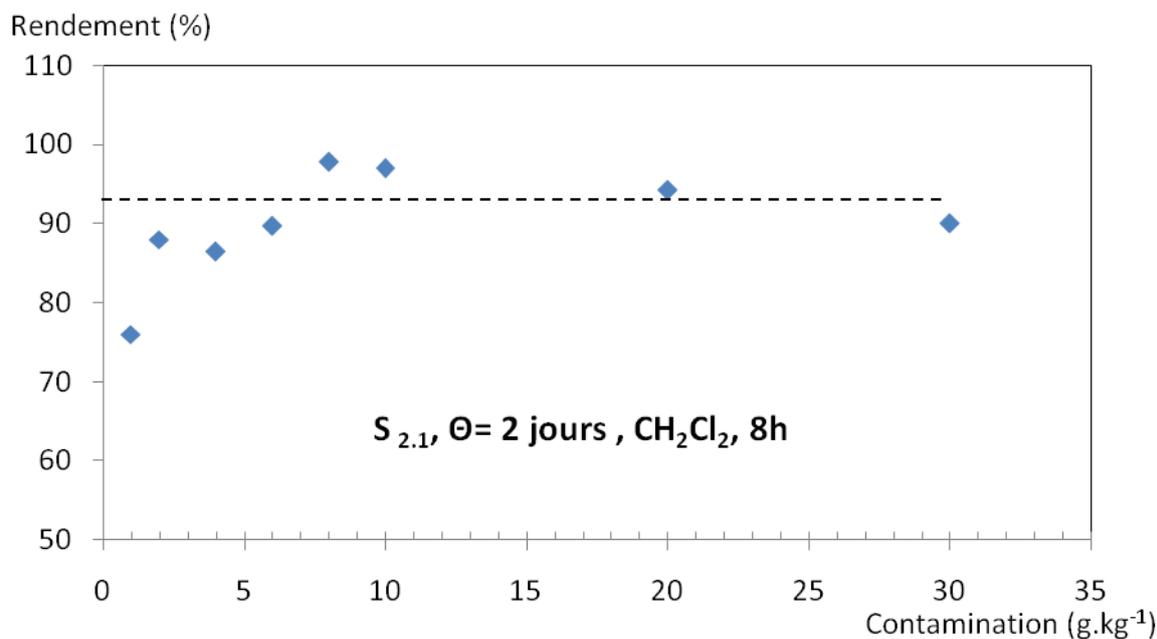
**Figure III.4.2.2 Evolution du rendement d'extraction en fonction du nombre de cycles horaire**

Cette figure (III.4.2.2) indique clairement qu'un meilleur taux d'extraction est obtenu pour des puissances de chauffe de 15 cycles par heure, pour les trois temps d'extraction en question. Les résultats restent considérables, même avec l'utilisation d'une puissance de chauffe donnant 20 cycles par heure, pour un rendement d'extraction de l'ordre de 93% pour des temps de 6 et 8 heures.

Le rendement d'extraction décroît avec l'augmentation de la puissance de chauffe, particulièrement pour 16 heures d'extraction qui accuse une diminution de 14%.

### c. Influence du taux de contamination

Des essais d'extraction du gasoil ont été effectués pour étudier l'influence du taux de contamination sur le rendement d'extraction. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.4.2.3.



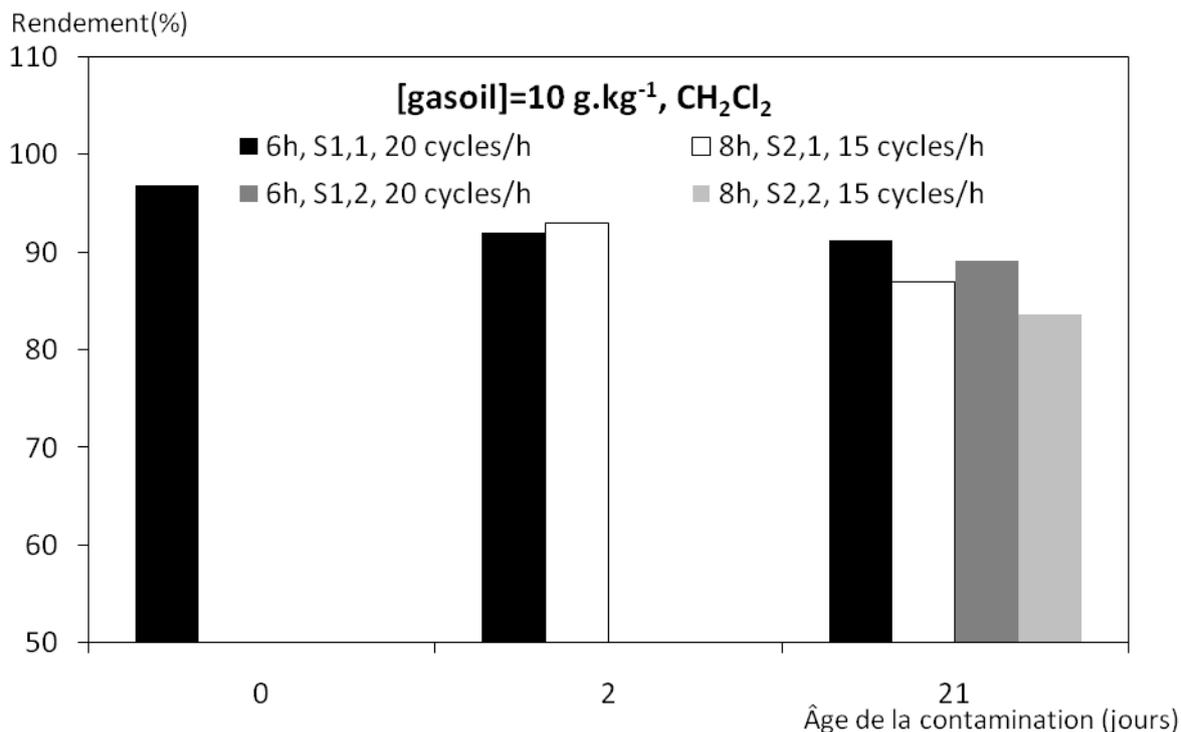
**Figure III.4.2.3 Evolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration de contamination**

Les résultats obtenus mettent en évidence un rendement d'extraction moyen de l'ordre de 93% pour des taux de contamination supérieurs ou égaux à 2 g.kg<sup>-1</sup> (11,8 μL). Pour des teneurs plus faibles (< 2 g.kg<sup>-1</sup>), le rendement d'extraction enregistre une diminution considérable pour atteindre 76%, pour une teneur en gasoil de 1 g.kg<sup>-1</sup>.

En général, l'extraction par soxhlet est satisfaisante. Mais pour des teneurs plus ou moins faibles en gasoil ≤ 10 g.kg<sup>-1</sup>, il faudra déterminer les conditions optimales d'extraction par soxhlet dans le cas du sol argileux.

#### **d. Influence de l'âge de contamination**

Des essais d'extraction ont été réalisés sur les deux types de sols précédemment utilisés, mais pour des diamètres moyens de sol différents, avec un taux de contamination de 10 g.kg<sup>-1</sup>, l'âge de la pollution des sols par le gasoil étant de 3 semaines. Nous avons procédé à l'extraction par soxhlet avec du dichlorométhane durant 6 heures pour le sol sableux et 8 heures pour le sol argileux. Les temps d'extraction ont été choisis en fonction des optimums obtenus dans les premiers essais. Les mélanges extraits-solvant ont été distillés dans un rotavapeur puis laissés à sécher à 40°C pour être ensuite pesés.



**Figure III.4.2.4 Evolution du rendement en fonction de l'âge de contamination pour les sols S<sub>1,1</sub>, S<sub>1,2</sub>, S<sub>2,1</sub>, S<sub>2,2</sub>**

Le rendement d'extraction diminue avec l'âge de la contamination, il atteint une moyenne de 87%. La granulométrie des sols affecte le rendement d'extraction pour un âge de contamination de 21 jours, car le rendement d'extraction diminue de 3% dans le cas du sol sableux lorsque la granulométrie diminue de 241 à 40  $\mu\text{m}$  et de 4% dans le cas du sol argileux lorsque la granulométrie diminue de 185 à 40  $\mu\text{m}$ .

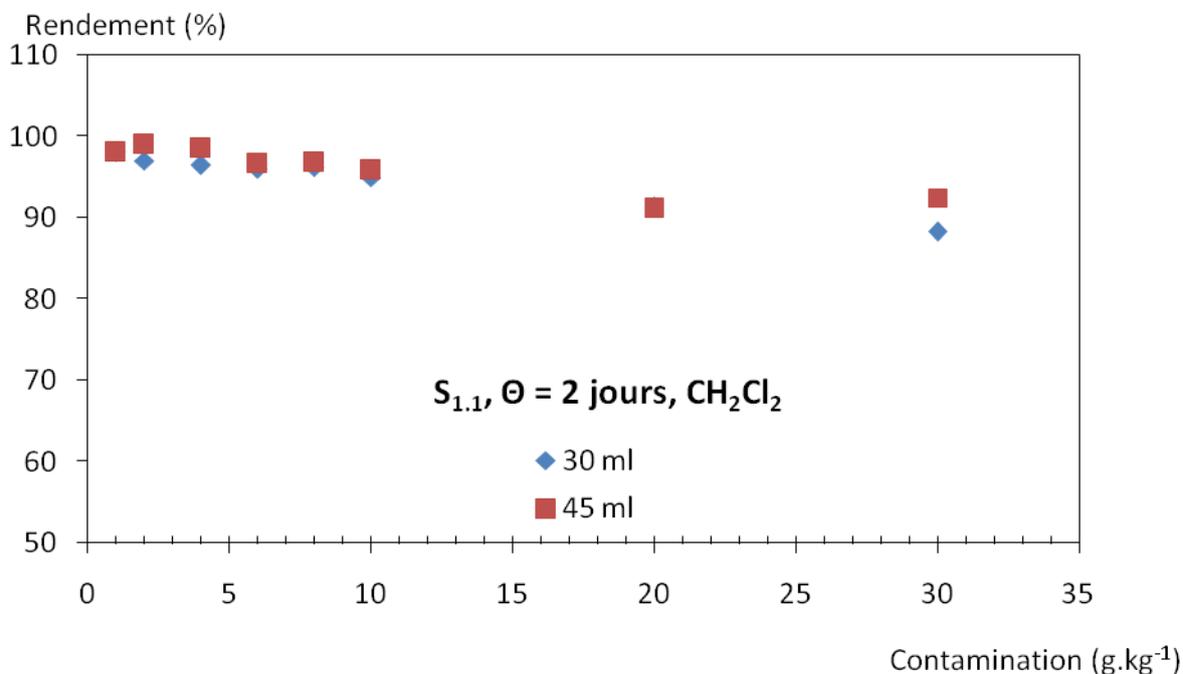
### III.5 Extraction par ultrasons

L'extraction des hydrocarbures du gasoil de la matrice du sol a été réalisée par ultrasons en utilisant du dichlorométhane comme solvant pour les deux types de sols utilisés précédemment S<sub>1,1</sub> et S<sub>2,1</sub>. Les essais ont porté sur des échantillons de 5g de sol contaminé à différentes concentrations allant de 1  $\text{g.kg}^{-1}$  (0,5  $\mu\text{L}$ ) jusqu'à 30  $\text{g.kg}^{-1}$  (150  $\mu\text{L}$ ). Nous avons étudié l'influence du temps, du solvant et du taux de contamination. Pour tous les essais, les mélanges extraits-solvant recueillis ont été filtrés avec du papier filtre puis distillés dans un rotavapeur. Après distillation, l'extrait est laissé à sécher à 40°C pour être ensuite pesé. La quantité des hydrocarbures du gasoil extraite est déterminée.

Les extractions ont été réalisées en se basant sur deux méthodes pour chacun des sols :

1. Un mono lavage avec 30 mL de dichlorométhane pendant 20 min [51, 52] ;
2. Un bi lavage avec 30 mL de dichlorométhane pendant 10 min dans un premier temps et 15 mL pendant 10 min dans un second temps

Les résultats obtenus pour cette étape sont représentés sur les figures III.5.1 et III.5.2.



**Figure III.5.1 Evolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration pour un sol sableux**

On observe sur la figure III.5.1, que les résultats obtenus dans le cas d'un bilavage, c'est-à-dire une première extraction avec 30 mL de dichlorométhane durant 10 min, suivie d'une deuxième avec 15 mL du même solvant, pendant 10 autres minutes, sont sensiblement similaires à ceux obtenus dans le cas d'un monolavage (extraction avec 30 mL de dichlorométhane durant 20 min). Les rendements d'extraction sont élevés pour les faibles taux de contaminations < 10 g.kg<sup>-1</sup> entre 97 et 99%. Mais le taux d'extraction par ultrasons décroît avec l'augmentation du taux de contamination, il atteint une valeur de 91% pour un sol contaminé par du gasoil à 30 g.kg<sup>-1</sup>. Cela veut dire que ces résultats pourraient être améliorés soit par un autre solvant ou en augmentant la quantité de solvant utilisée pour d'autres temps d'extraction.

Les mêmes essais d'extraction par ultrasons ont été effectués pour le sol S<sub>2.1</sub>. Les résultats d'expérience sont représentés sur la figure III.5.2. On remarque que dans ce cas du sol argileux un rendement de 100% est atteint dans les deux cas d'extraction mono et bi. Les

résultats ne s'éloignent pas vraiment, sauf pour deux concentrations (8 et 10 g.kg<sup>-1</sup>) et la différence est faible (4 à 7%) seulement. On peut les considérer comme étant des erreurs de précision commises lors des pesés. Mais globalement, comme pour le premier type de sol S<sub>1.1</sub>, le rendement d'extraction atteint une valeur moyenne qui se situe entre 97 et 99% et suit une fonction décroissante avec l'augmentation de la concentration de la contamination car le taux d'extraction des hydrocarbures chute de 5% pour les deux méthodes utilisées.

Donc si l'on compare les résultats obtenus pour les extractions réalisés par soxhlet et les extractions réalisés par ultrasons, on remarque que le meilleur rendement d'extraction, pour les faibles concentration [1,... 6 g.kg<sup>-1</sup>] de contamination, est obtenue par ultrasons. Mais pour des contaminations plus importantes, [10,.. 30 g.kg<sup>-1</sup>] le rendement est meilleur dans les extractions réalisées par soxhlet.

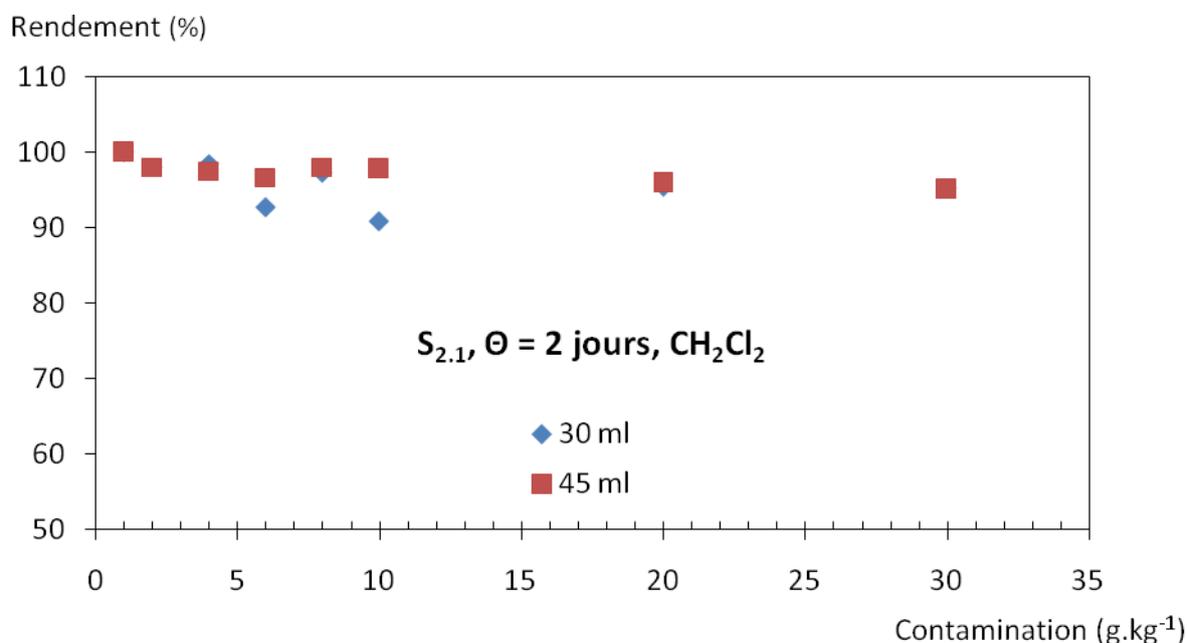


Figure III.5.2 Evolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration pour un sol argileux

# Conclusion

## Conclusion

L'objectif principal de notre travail a été d'évaluer le potentiel d'extraction des hydrocarbures du gasoil de la matrice du sol par soxhlet et ultrasons, en optimisant le temps, la puissance de chauffe, le taux et l'âge de la contamination.

Avant de procéder à l'extraction des hydrocarbures du gasoil des sols, sableux et argileux pollués à  $10 \text{ g.kg}^{-1}$ , nous avons déterminé les différents paramètres physico-chimiques des sols, et procédé à leurs stérilisation à  $120^\circ\text{C}$  pendant 24 heures.

Le rendement d'extraction des hydrocarbures du gasoil par le dichlorométhane après 2 jours de pollution passe de 95 à 98% pour une puissance de chauffe supérieure ou égale à 15 cycles par heure et à des temps d'extraction compris entre 6 et 8 heures dans le cas d'un sol sableux ( $d_h = 241 \mu\text{m}$ ) et est supérieur à 90% pour le sol argileux ( $d_h = 185 \mu\text{m}$ ). Le rendement d'extraction par le tétrachlorure de carbone varie entre 80 et 90% et est optimum pour un temps d'extraction de 8 heures.

De façon générale, le taux d'extraction augmente avec la puissance de chauffe indépendamment du solvant utilisé dans le cas du sol sableux. Au delà de 8 heures, le rendement d'extraction diminue indépendamment de la texture du sol (sableux, argileux) et cela même pour une puissance de chauffe de 20 cycles par heure dans le cas du sol argileux.

Dans le cas de différents taux de contamination des sols sableux  $S_{1,1}$  et argileux  $S_{2,1}$ , le rendement d'extraction par le dichlorométhane atteint une moyenne de 92% pour des contaminations  $> 6 \text{ g.kg}^{-1}$  dans le cas du sol sableux  $S_{1,1}$  et 93% pour des contaminations  $> 2 \text{ g.kg}^{-1}$  dans le cas du sol argileux  $S_{2,1}$ .

Le rendement d'extraction par le dichlorométhane des sols  $S_{1,1}$  et  $S_{2,1}$  contaminés à  $10 \text{ g.kg}^{-1}$  diminue en augmentant l'âge de contamination, car, pour un âge de 2 jours il atteint une moyenne de 93%, et pour un âge de 21 jours, une moyenne de 87%.

Les taux d'extraction par ultrasons en utilisant le dichlorométhane, dans le cas du sol sableux  $S_{1,1}$  comme dans le cas du sol argileux  $S_{2,1}$ , atteignent une moyenne qui se situe entre 97 et 99% , pour le bi et le mono lavage, dans le cas des taux de contamination  $< 10 \text{ g.kg}^{-1}$ . Dans le cas des taux de contamination qui se situent entre 10 et  $30 \text{ g.kg}^{-1}$ , une moyenne de rendement de 90% est obtenue.

Donc on peut préconiser

1. d'autres essais d'extraction en variant la masse du sol, le volume du solvant ou en utilisant des mélanges de solvant à différentes proportions.
2. L'utilisation d'une balance de plus grande précision
3. L'utilisation du soxhlet pour des extractions à des contaminations  $> 10 \text{ g.kg}^{-1}$
4. L'utilisation de l'ultrason pour des extractions à des contaminations  $\leq 10 \text{ g.kg}^{-1}$

# **Références Bibliographiques**

## LISTE BIBLIOGRAPHIQUE

- [01] **J. Arrar**, Etude d'un réacteur fluidisé à jet central ascendant gaz-solide, application au traitement d'un sol pollué par du gasoil, thèse de doctorat d'état à l'E.N.S.P (2006/2007).
- [2] **R. Belouchrani**, Traitement biologique d'un sol contaminé par les hydrocarbures aromatiques polycycliques, thèse de magistère à l'E.N.S.P (2007/2008).
- [03] **P. Davet**, Vie microbienne du sol et production végétale, INRA édition, pp 383,(1996).
- [04] **B.Lemière, J. J. Seguin, C. Le Guren, D. Guyonnet, Ph. Baranger, D. Darmendrail, P. Conil**, Guide sur le comportement des polluants dans le sol et les nappes, document du BRGM 300, édition BRGM, pp 119, (2001).
- [05] **Encyclopaedia Universalis** (2004), **F. Verger** les techniques d'analyses granulométriques C.N.R.S, (1976).
- [06] **AFEE (Association Française pour l'Etude des Eaux)**, Le rôle épurateur du sol, Tome 1, le sol, l'eau et les polluants, Tec & Doc, (1989).
- [07] **Y. Comeau**, Biorestauration des sols contaminés, cours professe à l'Ecole Polytechnique de Montréal, Etudes supérieurs en génie de l'environnement, (1999).
- [08] **M. Robert**, Le sol: interface dans l'environnement, ressource pour le développement, édition masson, pp 244 , (1996).
- [09] **A. Belghazi**, Etude de la migration des polluants dans le sol (cas du phénol) mémoire d'ingénieur d'état à l'E.N.S.P (2006)
- [10] **J. P. Wauquier**, Pétrole brut : produits pétroliers, schémas de fabrication, édition technip- Paris (1994)
- [11] **J.C. Guibet**, Carburant et moteurs, tome I, édition technipe-Paris (1987).
- [12] **D. Brinkmann, J. Rohrs, et K. Schiigerl**, Bioremediation of diesel fuel contaminated soil in a rotating bioreactor, Chemical Enginer Technology, vol 21, (1998), pp 168- 172.
- [13] **F. Colin**, Pollution localisée des sols et des sous-sols par les hydrocarbures et par les solvants chlorés, édition Tec & Doc, Paris, (2000).
- [14] **D. Mackay, Y. Shluw, et C. Mark**, Illustrated handbook of physical, chemical properties and environmental fate for organic chemical, edition Lewis Publishers 2 (1992).
- [15] **D. Ballerini**, Traitements biologiques des sols, Techniques de l'ingénieur, G2 (1999).
- [16] **R. H. Perry et D. W Green**, Perry's Chemical Engineer's Handbook 6eme edition, Mc Graw Hill (1988).

- [17] **W.L. Lyman**, Handbook of chemical property estimation methods environmental behavior of organic compounds, American Chemical Society, Washington DC (1990).
- [18] **J.H. Clarke, D. D. Reible et R. D. Mutch**, Hazardous waste site soil remediation: Theory and application of innovative technologies, Journal Contaminant Transport and Behavior in the Subsurface, edition D. J. Wilson and A. N. Clarke, M. Dekker Inc, (1994).
- [19] **K. R. Hinga**, Degradation rates of low molecular weight PAH correlate with sediment hydrocarbon using non ionic surfactants in soil slurry, Applied Geochemistry, 16 (2004), pp 1419- 1428.
- [20] **USEPA**, Monitored natural attenuation of petroleum hydrocarbons, EPA/600/F-98/21, May 1999.
- [21] **I.Franco, M. Contin, G. Bragato et M. De Nobili**, Microbiological resilience of soils contaminated with crude oil, Geoderma, vol 121, (2004), pp 17-30.
- [22] **R. M. Allen-King, R. W. Gillham, J. F. Barker, et E. A. Sudicky**, Fate of dissolved toluene during steady infiltration through unsaturated soil II, Biotransformation under Nutrient-limited conditions, Journal Environment Quality. vol 25 (1996), pp 287- 295.
- [23] **B. P. Chaplin, G. N. Delin, R. J. Baker, and M. A. Lahvis**, Long-term evolution of biodegradation and volatilization Rates in crude oil contaminated aquifer, Bioremediation Journal, vol 6, N°3, (2002), pp 237- 255.
- [24] **F. Abbondanzi, T. Campisi, M. Focanti, R. Gurra et R. Iacondini**, Assessing degradation capability of aerobic indigenous microflora in PAH contaminated Brackish sediment, Marine Environmental Research, 59 (2005), pp 419- 434.
- [25] **J. P Vandecasteele, D. Ballerini**, Biodégradation des hydrocarbures et xenobiotiques et biorestauration des eaux et des sols pollués, Bulletin de la Société Française de Microbiologie, vol 16, No. 3, (2001), pp 183.
- [26] **G. Li, W. Huang, D. N. Lerner and X. Zhang**, Enrichment of degrading microbes and bioremediation of petrochemical contaminants in polluted soil, Water Research vol 34, N°15, (2000), pp 3845- 3853.
- [27] **Y. Bernheim**, Inventaire de techniques de réhabilitation des sites pollués, Techniques de l'ingénieur, J3, (1997).
- [28] **P. Lecomte**, Les sites pollués, traitement des sols et des eaux souterraines, edition Lavoisier-Paris, (1995).
- [29] **M. Vogel Timothy**, Bioremédiation des sols, Techniques de l'ingénieur, J3, (2001).
- [30] **F. Fernane** : Etude de l'influence de la granulométrie des corps solides sur leur solubilité, thèse de magistère U.S.T.H.B. 1994

- [31] **B. P. Chaplin, G. N. Delin, R. J. Baker, and M. A. Lahvis**, Long-term evolution of biodegradation and volatilization Rates in crude oil contaminated aquifer, *Bioremediation Journal*, vol 6, N°3, (2002), pp 237- 255.
- [32] **C. Mougin. V. Chaplain, P. Gaillardon, L. Sohier, R. Mercier, J. C. Sigoillot, C. Laugero, M. Asther**, Le traitement biologique des sols pollués par des composés organiques l'intérêt des champignons filamenteux, *Le courrier de l'environnement de l'INRA*, N°28 (1996).
- [33] **R. Scriban et coordonnateur**, *Biotechnologie*, 5eme édition, Technique et documentation, Paris, (1999).
- [34] **B. Tremillon**, *La chimie en solvants non-aqueux*, université de paris 1971, 1<sup>er</sup> édition presses universitaires de France, Paris, pp 11.
- [35] **Etienne-Andre**, *Extraction solide-liquide*, *Technique de l'ingenieur*, J2780, (2004).
- [36] **J. Leybros et P. Fremeau**, *Technique de l'ingénieur, extractions solid-liquide, techniques et appareillages J 2782*.
- [37] **L. Molina-Barahona et al**, Ecotoxicological evaluation of diesel-contaminated soil before and after a bioremediation, *Environmental Toxicology and Water Quality*, vol 20 , (2004), pp 100 - 109
- [38] **Fiche 011**, *Hydrocarbures aromatiques polycyclique*, mise à jour 23/01/2001.
- [39] **O. Potin, E. Veignie, C. Rafin**, Bioremediation of an aged polycyclic aromatic hydrocarbons (PHA) contaminated soil by % lamentous fungi isolated from the soil, *Journal of Microbiology & Biotechnology*, ( 2004).
- [40] **J. Environ, Sci Health, J. Falandysz, M. Kawano, M. Ueda, M. Matsuda, K. Kannan<sup>3</sup>, J. P. Giesy<sup>3</sup> and T. Wakimoto<sup>2</sup>**, Composition of chloronaphthalene congeners in technical chloronaphthalene formulations of the halowax series, *Environmental Chemistry & Ecotoxicology*, vol 35 N° 3, (2000), pp 281- 298.
- [41] **T. Michiel, O. Jonker, J. Anja, C. Sinke, Jos M. Brilis and Albert A. Koelmans**, Sorption of polycycliques aromatic hydrocarbons to oil contaminated sediment unresolved complex, *Environmental science & technology*, vol 37, N°22 , (2003), pp 5197-5203.
- [42] **J.Troquet, C.Larroche, C.G.Dussap**, Evidence for the occurrence of an oxygen limitation during soil bioremediation by so lid-state fermentation, *Biochemical Engineering Journal*, Vol 13, (2003), pp103-112.
- [43] **F.J.Santos et al. J.Chromatogr.A**, Experimental design approach for the optimization of supercritical fluid extraction of chlorophenols from polluted soils, *Chemical Engineering*, Vol 823, (1998) pp 249- 258

- [44] **W.Namkoong, E.Y.Hwang, J.S.Park, J.Y.Choi**, Bioremediation of diesel-contaminated soil with composting, Elsevier Science (2002).
- [45] **C. Park, T.H. Kin, S. Kim, J. Lee, and S.W. Kim**, Bioremediation of 2, 4, 6-trinitrotoluene contaminated soil in slurry and column reactors, bioscience and bioengineering vol. 96, n°5, (2003), pp 429-433.
- [46] **F. J Marquez-Rocha et al**, Biodegradation of soil-adsorbed polycyclic aromatic hydrocarbons by the white rot fungus, *Pleurotus ostreatus* , vol 22, N° 6, (2000), pp 469- 472.
- [47] **F. Coulon et al**, Effects of nutrient and temperature on degradation of petroleum hydrocarbons in contaminated sub-Antarctic soil, *Chemosphere*, vol 58, (2005), pp1439-1448.
- [48] **E. Kaimi, T. Mukaidani et M. Tamaki**, Screening of Twelve Plant Species for Phytoremediation of Petroleum Hydrocarbon-Contaminated Soil, *Plant Production Science*, (2007).
- [49] **K .S .Jorgensen et al**, Biomarkers for monitoring efficacy of bioremediation by microbial inoculants, *Environmental Pollution*, (2000).
- [50] **J.C. Colombo et al**, Biodegradation of aliphatic and aromatic hydrocarbons by natural soil microflora and pure cultures of imperfect and lignolitic fungi, *Environmental Pollution*, Vol. 94, No. 3, (1996), pp 355- 362.
- [51] [http://training.itcilo.it/actrav\\_cdrom2/fr/osh/ic/nfrn0058.html](http://training.itcilo.it/actrav_cdrom2/fr/osh/ic/nfrn0058.html).
- [52] **Y.F. Song, X. Jing, S. Fleischmann, B.M. Wilke**, Comparative study of extraction methods for the determination of PHA from contaminated soils and sediments, *Chemosphere*. vol 48, N°9, (2002), pp 993-1001

# ANNEXES

## ANNEX I

### Distribution granulométrique du solide

Le tamisage d'un échantillon de 500g de sol sableux permet d'obtenir les résultats représentés sur le tableau A.I.1.

Tableau A.I.1 : la distribution granulométrique des particules du sol sableux

N ° du tamis	dAi (µm)	di (µm)	mi (g)	% masse retenue	% massique cumulé	% massique cumulé
1	800	-	-	-	-	-
2	630	715	235.2	30,86	30,86	99,99
3	500	565	109.6	14,38	45,24	66,11
4	315	407,5	129.2	16,95	62,19	54,73
5	200	257,5	145.1	19,04	81,23	37,78
6	160	180	41.5	5,44	86,67	18,77
7	80	120	60.6	7,95	94,62	13,3
8	0	40	40.8	5,35	99,99	5,35

Le tamisage permet de caractériser l'échantillon par l'un des diamètres suivants :

Diamètre arithmétique : 
$$d_a = \frac{\sum mi \times di}{\sum mi}$$

Diamètre harmonique : 
$$d_h = \frac{\sum mi}{\sum \frac{mi}{di}}$$

Diamètre de surface : 
$$d_s = \sqrt{\frac{\sum mi di^2}{\sum mi}}$$

Diamètre de volume : 
$$d_v = \sqrt[3]{\frac{\sum mi di^3}{\sum mi}}$$

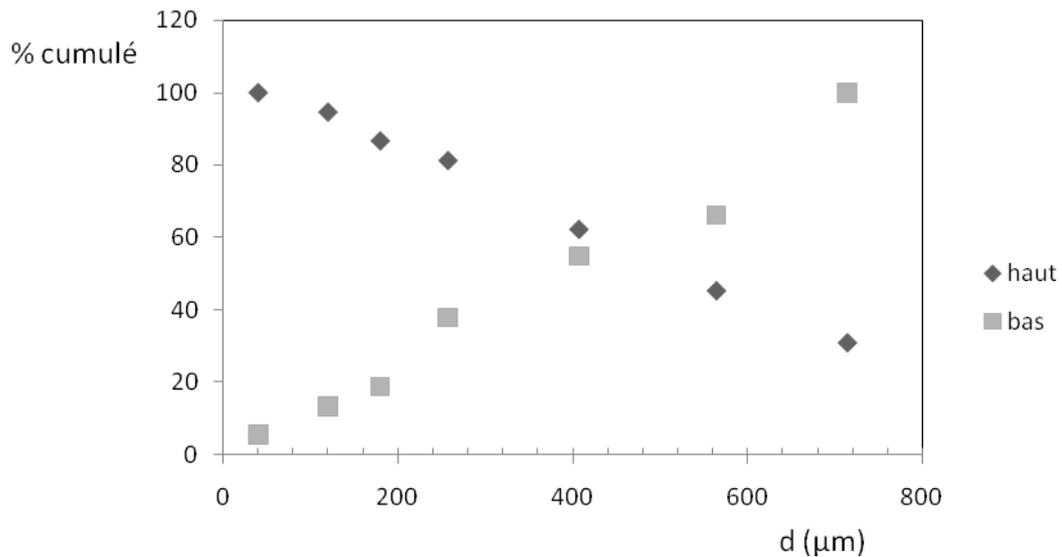
**Avec :**

mi: la masse du solide recueillie dans le tamis (i) en (g) ;

di : le diamètre moyen des particules retenues dans le tamis d'ouverture dAi en (µm).

Il se calcule comme suit : 
$$d_i = (d_{ai-1} + d_{ai}) / 2$$

d<sub>p</sub> : diamètres des particules



**Figure A.I.1** la distribution granulométrique des particules du sol sableux

A partir de la figure A.I.1 le diamètre des particules de sable  $d_p = 449,41$

Avec

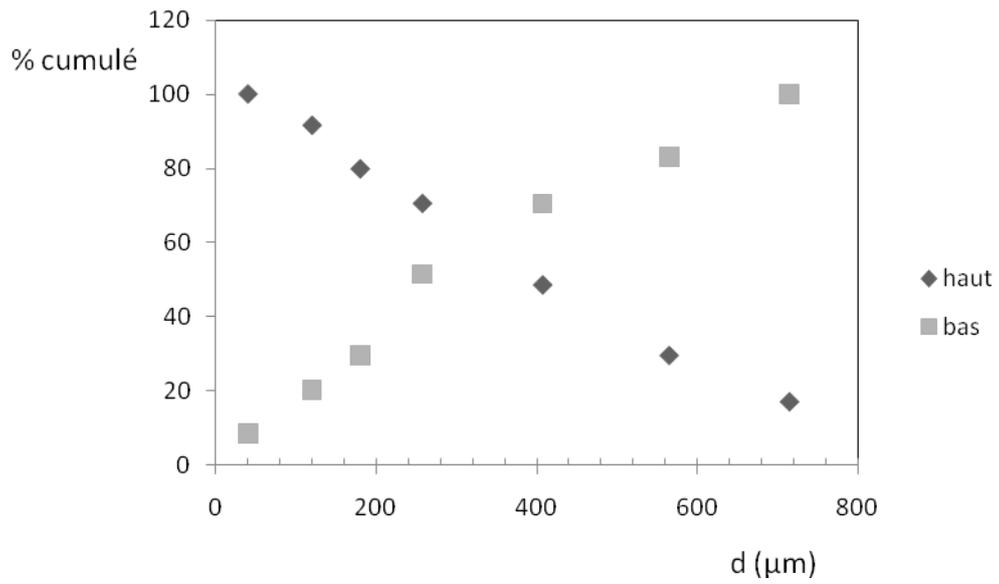
$$d_a = 441.09 \mu\text{m} \quad d_s = 497.02 \mu\text{m}$$

$$d_h = 241.03 \mu\text{m} \quad d_v = 501.04 \mu\text{m}$$

Le tamisage d'un échantillon de 500g de sol argileux permet d'obtenir les résultats représentés sur le tableau A.I.2.

Tableau A.I.2 : la distribution granulométrique des particules du sol argileux

N ° du Tamis	dAi (μm)	di (μm)	mi (g)	% masse retenue	% massique cumulé	% massique cumulé
1	800	-	-	-	-	-
2	630	715	90,1	17,01	17,01	100
3	500	565	66,2	12,50	29,51	82,99
4	315	407,5	100,7	19,01	48,52	70,49
5	200	257,5	116,4	21,98	70,5	51,48
6	160	180	49,5	9,34	79,84	29,5
7	80	120	62,1	11,72	91,56	20,16
8	0	40	44,6	8,44	100	8,44



**Figure A.I.2** la distribution granulométrique du sol argileux

A partir de la figure A.I.2 le diamètre des particules de sable  $d_p = 320.62$ .

Avec

$$d_a = 360.67 \text{ } \mu\text{m}$$

$$d_s = 421.79 \text{ } \mu\text{m}$$

$$d_h = 185.78 \text{ } \mu\text{m}$$

$$d_v = 467.47 \text{ } \mu\text{m}$$

## ANNEX II

### Incertitudes commises pour la détermination de la masse volumique du solide

La masse volumique du solide a été déterminée par la méthode pycnométrique, dont le principe consiste à introduire une masse « m » bien déterminé du solide dans une éprouvette graduée et à combler les interstices avec de l'eau jusqu'à un certain volume. la masse totale du système ainsi obtenue est

La masse volumique du solide est définie comme étant le rapport de la masse du solide sur son volume, elle s'écrit :

$$\rho_s = m_s/v_s = m_s / (v_t - v_p)$$

$$v_p = m_p/\rho_{H_2O} = (m_t - m_s - m_{ex}) / \rho_{H_2O}$$

soit :

$m_t$  : masse totale.

$m_s$  : masse du solide.

$m_{ex}$  : masse d'eau en excès.

$m_p$  : masse de l'eau dans les pores.

$v_{ex}$  : le volume d'eau en excès.

$V_p$  : volume d'eau emprisonné dans les pores.

$V_s$  : volume du solide.

$V_T$  : volume total avec  $V_T = V_s + V_p$ .

$\rho_s$  : masse volumique du solide et elle est définie comme étant le rapport de la masse du solide sur son volume.

$m_{ex} = v_{ex} \times \rho_{H_2O}$  avec  $\rho_{H_2O} = 1 \text{ g/cm}^3$ .

$$\text{D'où : } m_{ex} = V_{ex}$$

### Calcul d'erreurs

L'erreur relative commise sur la détermination de la masse volumique du solide est :

$$\frac{\Delta \rho_s}{\rho_s} = \frac{\Delta m_s}{m_s} + \frac{\Delta V_t}{V_t - V_p} + \frac{\Delta V_p}{V_t - V_p}$$

$$\frac{\Delta V_p}{V_p} = \frac{\Delta m_p}{m_p} + \frac{\Delta \rho_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} = \frac{\Delta m_p}{m_p} \text{ car } \frac{\Delta \rho_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} = 0$$

$$m_p = m_t - m_s - m_{ex} \rightarrow \frac{\Delta m_p}{m_p} = \frac{\Delta m_t}{m_t} + \frac{\Delta m_s}{m_s} + \frac{\Delta m_{ex}}{m_{ex}}$$

$$\Delta V_p = V_p \times \frac{\Delta m_p}{m_p} = V_p \left[ \frac{\Delta m_t}{m_t} + \frac{\Delta m_s}{m_s} + \frac{\Delta m_{ex}}{m_{ex}} \right]$$

Finalement

$$\frac{\Delta \rho_s}{\rho_s} = \frac{\Delta m_s}{m_s} + \frac{\Delta V_t}{V_t - V_p} + \frac{V_p \left[ \frac{\Delta m_t}{m_t} + \frac{\Delta m_s}{m_s} + \frac{\Delta m_e}{m_e} \right]}{V_t - V_p}$$

Sol S<sub>1.1</sub>

$$m_t = 77.46$$

$$m_s = 20.02$$

$$m_{ex} = 52 \text{ g}$$

$$V_T = 18 \text{ cm}^3$$

$$\Delta V_p = 0,011 \text{ cm}^3$$

$$\rho = (1,593 \pm 0,024) \text{ et la porosité } \varepsilon = 0,302$$

Sol S<sub>2.1</sub>

$$m_t = 25,02 \text{ g}$$

$$m_s = 6,6 \text{ g}$$

$$m_{ex} = 16,47 \text{ g}$$

$$V_T = 7,53 \text{ cm}^3$$

$$\Delta V_p = 0,01 \text{ cm}^3$$

$$\rho = (1,718 \pm 0,012) \text{ et la porosité } \varepsilon = 0,263$$

La masse volumique du gasoil a été déterminée en utilisant un pycnomètre (d'une capacité de 25 mL) et un densimètre.

Dont :

$m_p$  = la masse de pycnomètre vide = 24,8754 g.

$m_e$  = la masse de pycnomètre rempli d'eau = 45,9504 g.

$m_g$  = la masse de pycnomètre rempli de gasoil = 49,7504 g.

$\rho_g$  : la masse volumique de gasoil.

$d_g$  : la densité de gasoil.

$$\rho_g = 0,843 \text{ g/cm}^3 \text{ et } d_g = 0,847.$$

La mesure directe donne :  $d_g = 0,849$ .

## ANNEX III

### A.III.1 Soxhlet

#### A.III.1.1 Essais préliminaires (essais à blanc)

##### a. Au rotavapeur seulement

Volume de gasoil ( $\mu\text{L}$ )	11.8	23.6	35.5	47.3	59.1	1000
R (%) $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	79.00	83.00	88.00	90.75	92.20	95.00
R (%) $\text{CCl}_4$	65.00	68.00	73.33	81.25	88.00	90.99

##### b. au rotavapeur et soxhlet

Pour 6h d'extraction au soxhlet avec le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Volume de gasoil mL (gasoil)	Rendement (%)
1	R = 94.70
2	R = 92.34

#### A.III.1.2 Résultats obtenue pour un sol sableux a $d_h = 241.03 \mu\text{m}$

Pour une contamination de 48h de 10g/kg

DCM	8 cycles/h (150ml de DCM)	15cycles/h (50ml de DCM)	20 cycles/h (50 ml de DCM)
16H	R = 84.6 %	R = 87.4 %	R = 91 %
8H	R = 96.4 %	R = 95.8 %	R = 95 %
6H	R = 88.6 %	R = 95.6 %	R = 98.4 %
4H	-	-	R = 90.2 %

$\text{Ccl}_4$	8 cycles/h (150ml de $\text{Ccl}_4$ )	15cycles/h (50ml de $\text{Ccl}_4$ )	20 cycles/h (50ml de $\text{Ccl}_4$ )
16H	R = 81.8 %	R = 84 %	R = 91.2 %
8H	R = 85.2 %	R = 91 %	R = 94.4 %
6H	R = 82.4 %	R = 87.2 %	R = 88.6 %
4H	-	-	R = 93 %

Pour une contamination 0h 10 g/kg

DCM	8 cycles/h (150ml de DCM)	20 cycles/h (50 ml de DCM)
6H	R = 87.8 %	R = 96.9 %
4H	-	R = 92%

Ccl4	8 cycles/h (150ml de Ccl4)	20 cycles/h (50 ml de Ccl4)
6H	R = 96.2%	R = 93.8 %
4H	-	R = 93%

Optimum de DCM 6h extraction et 20cycles/h

Contamination (g/kg de sol)	1	2	4	6	8	10	20	30
M1 g	0.0050	0.0100	0.0200	0.0300	0.0400	0.0500	0.1000	0.1500
M2g	0.0031	0.0077	0.0150	0.0452	0.0374	0.0492	0.0921	0.1369
R %	62	77	75	90.4	93.5	98.4	92.1	91.26

A.III.1.3 Résultats obtenue pour un sol argileux a  $d_h = 185.78 \mu\text{m}$

Pour une contamination de 48h de 10g/kg

DCM	15cycles/h (50ml de DCM)	20 cycles/h (50 ml de DCM)
16H	R = 88.00 %	R = 79.60%
8H	R = 97.00%	R = 93.20 %
6H	R = 96.40%	R = 94.00 %

Les résultats pour un optimum de sol argileux avec DCM 8h extraction et 15cycles/h

Contamination (g/kg de sol)	1	2	4	6	8	10	20	30
M1 g	0.0050	0.0100	0.0200	0.0300	0.0400	0.0500	0.1000	0.1500
M2g	0.0038	0.0088	0.0173	0.0269	0.0391	0.0485	0.0942	0.1351
R %	76.00	88.00	86.50	89.66	97.75	97.00	94.20	90.06

Une contamination de 10g/kg de 3 semaines pour 40 g de sol de chaque échantillon

Nature du Sol	Sableux à $d_h = 241.03 \mu\text{m}$	Sableux à $d_h = 40 \mu\text{m}$	Argileux à $d_h = 185.78 \mu\text{m}$	Argileux à $d_h = 40 \mu\text{m}$
Temps et cycles/h	6h -- 20cy/h	6h --- 20cy/h	8h --- 15cy/h	8h --- 15cy/h
M1 en (g)	0.4000	0.4000	0.4000	0.4000
M2 en (g)	0.3648	0.3564	0.3480	0.3344
R en (%)	91.20	89.10	87.00	83.60

## A.III.2 Ultrason

### A.III.2.1 Résultats obtenues pour un sol sableux $d_h = 241.03 \mu\text{m}$

Pour les essais 30ml de DCM et 20min d'extraction

Contamination (g/kg de sol)	1	2	4	6	8	10	20	30
M1 g	0.005	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.1	0.15
M2g	0.0049	0.0097	0.0193	0.0288	0.0385	0.0475	0.0915	0.1324
R %	98.00	97.00	96.50	96.00	96.25	95.00	91.50	88.26

Pour les essais avec à 30ml de DCM et 10min d'extraction plus un second lavage à 15ml de DCM et 10min d'extraction

Contamination (g/kg de sol)	1	2	4	6	8	10	20	30
M1 g	0.0050	0.0100	0.0200	0.0300	0.0400	0.0500	0.1000	0.1500
M2g	0.0049	0.0099	0.0197	0.0290	0.0387	0.0479	0.0991	0.1387
R %	98	99	98.5	96.6	96.75	95.8	91.1	92.46

### A.III.2.3 Résultats obtenues pour un sol argileux de $d_h = 185.78 \mu\text{m}$

Pour les essais avec l'ultrason 30ml de DCM et 20min d'extraction

Contamination (g/kg de sol)	1	2	4	6	8	10	20	30
M1 g	0.0050	0.0100	0.0200	0.0300	0.0400	0.0500	0.1000	0.1500
M2g	0.0050	0.0098	0.0197	0.0278	0.0389	0.0454	0.0954	0.1430
R %	100.00	98.00	98.50	92.66	97.25	90.80	95.40	95.33

Pour les essais avec l'ultrason 30ml de DCM et 10min d'extraction plus un second lavage à 15ml de DCM et 10min d'extraction

Contamination (g/kg de sol)	1	2	4	6	8	10	20	30
M1 g	0.0050	0.0100	0.0200	0.0300	0.0400	0.0500	0.100	0.1500
M2g	0.0050	0.0098	0.0195	0.0290	0.0392	0.0489	0.0959	0.1426
R %	100.00	98.00	97.50	96.66	98.00	97.80	95.90	95.06

## Résumé

Le suivi de l'efficacité d'un traitement de remédiation d'un sol pollué par du gasoil, passe par différentes analyses et fait appel à plusieurs techniques (HPLC, CPG, GC/MS). Toutes ces techniques d'analyses sont conditionnées par l'efficacité d'extraction des polluants de la matrice du sol. L'optimisation de ces méthodes d'extraction des hydrocarbures (gasoil) de la matrice du sol consiste à déterminer les meilleures conditions d'extraction des hydrocarbures pétroliers totaux (TPH) du gasoil de la matrice du sol, en optimisant deux paramètres (temps et puissance de chauffe). L'étude de l'influence de la texture, de la granulométrie et de l'âge de la contamination de deux types de sols (sableux et argileux), par soxhlet et par ultrasons en utilisant deux solvants (le tétrachlorure de carbone et le dichlorométhane) permet l'optimisation des résultats obtenus.

### Mots clés

Extraction, sol, temps, puissance de chauffe, âge de la contamination, taux de la contamination, soxhlet et ultrasons

## ملخص

رصد فعالية علاج التربة الملوثة بوقود الديزل ، من خلال اختبارات مختلفة ، يستخدم أساليب عدة (GC/MS،CPG،HPLC). كل هذه التقنيات لتحليل هي مشروطة من جانب كفاءة الاستخراج الملوثة الناجمة عن مصفوفة التربة. التحسين من هذه الطرق لاستخراج المواد الهيدروكربونية (النفط) من مصفوفة التربة لتحديد أفضل الظروف لاستخراج الهيدروكربونات النفطية الإجمالية (الهيدروكربونات النفطية) وقود الديزل من مصفوفة التربة عن طريق الاستفادة المثلى لمعاملين (الوقت و الطاقة الحرارية). دراسة تأثير الملمس ، والحجم والعمر للتلوث لنوعين من التربة (الرملية والطين) ، وذلك باستخدام الموجات فوق الصوتية و Soxhlet و اثنين من المذيبات (رابع كلوريد الكربون وثنائي كلورو ميثان) يسمح النتائج الأمثل.

### الكلمات المفتاحية

الاستخراج ، التربة ، الوقت ، الطاقة الحرارية ، سن التلوث ، معدلات التلوث ، soxhlet و الموجات فوق الصوتية

## Abstract

Monitoring the effectiveness of remedial treatment of soil contaminated with diesel, through various tests and uses several techniques (HPLC, GC, GC / MS). All these analysis techniques are conditioned by the efficiency of extraction of pollutants from the soil matrix. The optimization of these methods of extraction of hydrocarbons (oil) from the soil matrix is to determine the best conditions for extraction of total petroleum hydrocarbons (TPH) diesel

from the soil matrix by optimizing two parameters (time and heating power). The study of the influence of texture, size and age of the contamination of two types of soils (sandy and clay), by Soxhlet and ultrasound using two solvents (carbon tetrachloride and dichloromethane) allows the optimization results.

**Keywords**

Extraction, soil, weather, heating power, age of contamination, contamination rates, soxhlet and ultrasonic