République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université de Médéa
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de génie des procédés et environnement

MEMOIRE

De fin d'études pour l'obtention du diplôme de Master en génie des procédés

Option : Pollution Chimique Et Gestion Environnementale

THEME

Etude hydrodynamique et physico-chimie des sols contaminés par les hydrocarbures

Encadré par :

M^{r} RAHAL Soufiane

Réalisé par :

M^{elle} Mekhateri Karima

M^{elle} Mahdi Halima

Promotion Juin 2014

REMERCIEMENT

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

*Nous tenans à remercier sincérement **Mr. RAHAL SOUFIAN** notre encadreur, s'est toujours montrée à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi pour l'inspiration, l'aide et le temps qu'Il est bien voulu nous consacrer et sans que ce mémoire n'aurait jamais vu le jour .*

Nos n'oublions pas nos parents pour leur contribution,
leur soutien et leur patience.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury
pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant
d'examiner notre travail Et de l'enrichir par leurs propositions.

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

Avant tout, je remercie le grand Dieu, qui nous a aidés à élaborer ce modeste travail.

J'ai l'immense honneur de dédier ce modeste travail :

A mon père ***OMAR*** *pour l'éducation qu'il a su me donner et qui m'a permis avec l'aide de Dieu d'arriver là où je suis.*

A ma mère ***FATMA*** *pour la prière quotidienne. Sans oublier mes frères* ***madjid*** *et* ***khaled*** *et ma petite sœur* ***ritadj.***

A mon grand-père ***rabeh*** *et ma grand-mère* ***hadda***

A mes oncles, tantes, cousins et cousines. Surtout ***SIHAM.***

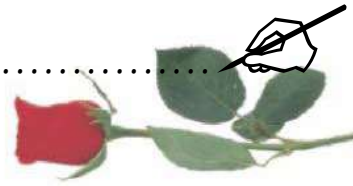
A toute la famille ***MAHDI***

A mon binôme ***KARIMA.***

A mon marié ***Mourad*** *et sa famille.*
A tous ceux que j'aime et qui m'aiment.
Surtout ***Mr. H.OMAR.***

A toute la promotion environnement 2014.

A tous ceux qui nous ont aidés, nous disons…… MERCI.



……

HALIMA

Dédicace

Grace a dieu tous puissant et en signe de reconnaissance à tous les sacrifices consentis pour ma réussite et la volonté pour mener a bien ce modeste travail que je dédie :

Je dédie ce travail qui n'aura jamais pu voir Le jour sans le soutien indéfectible et sans limite

De mes chers parents qui ne cessent de donner

Avec amour et fournir le nécessaire pour que je puisse arriver à ce que je suis aujourd'hui,

que dieu vous protège et que la réussite soit toujours à ma porte pour que je puisse vous combler de bonheur

A mes sœurs : ***NANA ,NASSIRA ,WAFA ;RANIA ,CHAYMA***

A mes frères : ***HAMANI,NASSRO***

A mes grand-père et mes grand-mère

A ma tante ***FATIHA***

A toute la famille ***MOKHATERI***

A mon binôme ***HALIMA***

A mes amies : ***fatma, kanza, wahiba, fathiya, nadya, intissar,dalila, nawal, nassira, hassiba***

A tous ceux qui nous ont aidés, nous disons…… MERCI.

KARIMA

الملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة قدرة المياه، المحاليل السطحية,المحاليل السطحية زائد كحول وطبيعة الرمال على معدل إزالة التلوث البترولي الموجود في التربة باستعمال عملية الغسل , ونفذت عمليات الغسيل في عمود من التربة ذات نفاذية مسامية مختلفة و أثناء عملية الغسل استعملنا المحاليل السطحية دوديسيل سلفونات الصوديوم (SDS)و دوديسيل سلفونات البنزين و الصوديوم (SDBS) و ثلاثة أنواع من الرمال المأخوذة من مناطق مختلفة من الجزائر.

وبينت النتائج أن سن التلوث ليس له أي تأثير على معدل إزالة التلوث وحتى الغسل بالماء المقطر لا يكفي لتنظيف كل كمية النفط وذلك يشجعنا على استخدام المحاليل السطحية والمحاليل السطحية المرفقة بالكحول.

في جميع خطوات الغسل معدل إزالة التلوث تتراوح ما بين 35٪ و 100٪.

الكلمات الرئيسية: النفط, التربة الملوثة، المحلول السطحي، التنظيف، طريقة الغسيل,SDS, SDBS.

Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudié le pouvoir de l'eau, des solutions tensioactifs et un mélange tensioactifs et alcool et la nature de sable sur le taux de dépollution présents dans des sols contaminés par pétrole pendant un procédé de lavage. Les procédés de lavage ont été menés dans une colonne de sol a différente porosités de perméabilité. Nous avons utilisé deux tensioactifs anioniques le dodecyl sulfate de sodium (SDS) et Le dodecyl benzène sulfonate de sodium (SDBS) et trois types de sables de différentes régions de l'Algérie. Les résultats montrent que l'âge de la contamination n'a pas d'effet sur le taux de dépollution et même le lavage avec l'eau distillé ne suffit pas pour dépolluer tout la quantité de pétrole qui nous incite d'utiliser des solutions tensioactives et un mélange de tensioactif et alcool. Pour l'ensemble des étapes de lavages le taux de dépollution atteint un pourcentage de 35% à 100%.

Mots clés : Hydrocarbures, Sol contaminé, Tensioactif, Dépollution, Procédé de lavage, SDS, SDBS.

Abstract

the objective of this work is to study the power of water, surfactants solutions and more alcohol surfactant solutions and the nature of sand on the rate of pollution present soil contaminated by petroleum during washing process. The washing processes were bay carried out in a column of different porosity soil permeability. We used two anionic dodecyl sulfate sodium (SDS) and dodecyl benzene the sulfonate (SDBS) and three types of sands from different regions of Algeria. The results showed that age of contamination has no effect on the rate of pollution and even washing with that distilled water is not enough to clean up all the

amount of oil that encourages us to use surfactant solutions and a surfactant mixture more alcohol. In all washing steps the rate of clearance reaches a percentage of 35% to 100%.
Keywords: Oil, Contaminated Soil, Surfactant, petroleum, Cleanup, washing method .SDS. SDBS.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE

Chapitre I : hydrocarbure et pollution

I.1.Introduction ……....4

I.2. Définition……...……....4

I. 3 Origine des hydrocarbures …….. …….…....5

I.4.Composition chimique des hydrocarbures …….….5

I. 5. Nature des différents types d'hydrocarbures…….....…..5

I. 5. 1. Composés pétroliers…….……..……..5

a. Hydrocarbures saturés…….....…..….5

- Alcanes linéaires …….....……..5
- Alcanes ramifiés …….....….....5
- Les cycloalcanes……..…….6

b. Hydrocarbures Aromatiques …….…..6

c. Composés polaires…….…...6

d. Asphaltènes ……..…….6

I. 5. 2. Hydrocarbures biogènes…….……..6

I.6. Pollution des sols par les hydrocarbures …… ……...……..7

I.6.1. le sol ……....……..7

I.7. Pollution de l'environnement par les hydrocarbures…… …….....…….....7

I.8. Types de polluants ……...7

I.9. Devenir des hydrocarbures dans L'environnement…….....…..…..8

I.9.1.Dégradation abiotique et biotique des hydrocarbures

dans le sol.. ……...8

I.9.1.1. Volatilisation …….....….…...8

I.9.1.2.Biodégradation des Hydrocarbures……....8

I.9.3. Solubilisation ……...…....……....8

I.9.4.Sédimentation……...……..9

I.9.5. Photo-Oxydation …….…....9

I.9.6 Adsorption et désorption des Hydrocarbures ……...…..…..9

I.10.Influence des Paramètres Physico-Chimiques Sur
Le Transfert des HC ……..10

I.11. Pollution Par les Hydrocarbures et leurs impacts ……..…….....…...10

I.12.Méthodes de remédiation des sols pollués par les hydrocarbures …….....….....11

I. 12.1. Traitements physiques……...….....11

I.12.2. Traitements thermiques ……..……...….....12

I.12.3. Traitements chimiques……...……...……....13

I.12.4. Traitements biologiques…….....…….....…....13

I.13. Problématiques de pollution des sols par les hydrocarbures…..……...…..…..…13

I.14. Critères de choix d'une méthode de dépollution ……...……..…..…...….14

Chapitre II: Les Tensioactifs

II.1 Introduction …….....…..……16

II.2.Définition……...……...…..……16

II.3. Chimie des produits tensioactifs ……..……..……..…16

- Structure…….……..……..….16

II.4. Comportement des produits tensioactifs …….……..……...…17

II.5. Action des molécules tensioactifes…….…...……...18

II.6. Classification des tensioactifs……..…..……..19

II.6.1. Tensioactifs anioniques ……..…....…19

II.6.2. Tensioactifs non ioniques…….……19
II.6.3. Tensioactifs cationiques…….…...20

II.6.4. Tensioactifs amphotères…….……...20
II.7. Exemple de synthèse de produits tensioactifs …….....21

- Cas d'un alkyl benzène sulfonâtes de sodium …….....21
- Cas des alcools polyéthylène glycol éther…….....22

II.8. Propriétés ……....…..…22
II.8.1 Propriétés fondamentales…….…...….....22
A/Propriétés superficielle …….....22
B/Propriétés micellaires ……....22

II.8.2 Propriétés pratiques…….…….....23
A/ Le mouillage ……....23

B/ Le moussage ……....23

C/ La dispersion…….....23

D/ L'émulsion ……..... 23

E/ La solubilisation…….....23

II.9. Caractéristiques des agents tensioactifs …….....23

II.9.1. La concentration micellaire critique CMC ……... ..…..23

II.10.biodégradabilité des tensioactifs généralités…….…….....24
II.11. Adsorption des tensioactifs aux sols ……..…..……25

II.12.Mode d'action des tensioactifs dans les procédés de lavage des sols…..…....26

- Mobilisation……..…..…....26
- Solubilisation……..….....…27

Chapitre III: **LE Milieux Poreux**

III.1 Introduction……..29
III.2Définition des milieux poreux……...29

III.3. Classification des Milieux Poreux…….....30

III.3.1.Milieu poreux non consolidé…….....30

III.3.2.Milieu poreux consolidé……..…...30

III.4. Caractéristiques d'un milieu poreux……...…...31

III.4.1. La porosité …….....31

III.4.1.1Porosité totale…….....31

III.4.1.2. Porosité accessible…….....31

III.4.2. Surface spécifique…….....32

III.4.3. Distribution des dimensions de grains et de pores……....32

III.4.4. Saturation …….....32

III.4.5. Compressibilité …….....32

III.4.6. Perméabilité intrinsèque …….....32

III.4.7. Perméabilité relative ……...…….33

III.4.8. Fixation de l'humidité dans une structure poreuse ……..…33

III.4.8.1 Adsorption physique …….....……33

III.4. 8.2. Condensation ……...…...34

III.4.8. 3. Capillarité ……..…..34

III.4. 9. Tension superficielle ″σ″ …….....34

III. 5. La succion …….....35

III. 6. Tortuosité et connectivité …….....35

III.7. Mesure de la porosité …….....36

Chapitre IV **matériel et méthode**

IV-1.Introduction ……40

IV-.2.Localisation et caractérisation physicochimique du sol ……....40

IV-.3 Détermination de la masse volumique absolue et de la porosité du sol ……...…...41

IV-3.1. Equivalent de sable…….....42

IV. 3.2- Granulométrie……..…….....43
IV.4. Propriétés des produits utilisés……....43
IV.4.1. Produits utilisés ……...…..43
IV.5.Étude expérimentale en système dynamique …….....47
IV.6. Le dispositif expérimental…….....47
IV.6.1. Conductivité hydraulique et perméabilité…….....…48
IV.6.2.Dépollutions…….....49
IV.6.2.1. Lavage en colonne d'un sol pollué par le pétrole…….....49
IV.6.2.2.Détermination de la demande chimique en oxygène ……...…...50
- Principe de la mesure de la DCO…….....50

Chapitre IV résultat et discussion

V.1. Distribution granulométrique du sol …….....…52
V.2. Détermination de la masse volumique du sol……..……..…....54
V. 3. Caractérisation des tensioactifs …….....54
V. 4. Caractérisation de la colonne de traitement en continue…… ….....55
V.4.1. Perte de charge dans la colonne……....55
V. 4.2.Détermination des propriétés hydrodynamiques …… ...….58
V.4. 3.Détermination du nombre de Reynolds ……..…59
V.5.lavage en colonne d'un sol contamine par le pétrole……..……60
V.5 .1. Effet de l'âge de la pollution……...……64
CONCLUSION GENERALE

Liste de figures

Chapitre II

FigureII.1: représente schématiquement un tel ensemble…….17
Figure.II.2 : La nature du groupement hydrophile. ……..17

Figure.II.3: la disposition dans le cas de deux interfaces. ……17

Figure.II.4: l'équilibre de formation de micelles**.** ……18

Figure.II.5 : les différentes formes. ……..18

Figure.II.6: la succession de ces événements. ……..19

Figure.II.7: Tensioactif anionique : Dodécyl benzène sulfonate de sodium. …...…19

Figure.II.8 : Tensioactifs non ioniques……..20

Figure.II.9 : Tensioactif cationique Chlorure de n-dodécyl pyridine……..…20

Figure.II.10 : Tensioactif amphotère : Alkyl bétaine……...….20

Figure.II.11 : Schéma d'une micelle sphérique .....…….24

Figure.II.12 : Représentation schématique de l'adsorption d'un tensioactif sur

un sol Adaptéde WestetHarwell. ……..…….....25

Figure.II.13 : Représentation schématique du partage des hydrocarbures dans un système sol/eau **……**……..26

Chapitre III

Figure.III.1. Phase liquide, solide et gazeuse dans le VER (Volume élémentaire représentatif) D'un milieu poreux. ……...29
Figure.III.2. Milieu poreux non consolidé …. ……....30

Figure III.3: Milieu poreux consolidé…...…….…..30

Figure.III.4. Composition interne d'une roche perméable et poreuse .....……..…31

Figure.III.5. Les type de porosités ……..…....31

Figure.III.6. Eau liée ou adsorbée dans les pores. …….....33

Figure .III.7. Interface air-eau dans un pore …….…..35

Figure.III.8. Mesure de la porosité …….…....36

Chapitre IV

Figure IV 1 : sable d'Adrar …… …..40

Figure IV. 2:sable de station …….…....40

Figure IV.3.sable d'Ouargla ……..…….40

Figure IV.4 : Procédure de mesure de l'équivalent de sable …….….... 42

Figure IV.5. Série des tamis…….....43

Figure IV.6. Formule semi développée d'une molécule de SDS…….. ...44

Figure IV.7. Formule semi développée d'une molécule de SDBS ……...44

Figure IV.8. Le Dichromate de potassium……..…46

Figure IV.9. La pompe…… ….. 47

FigureIV.10. la colonne de sol…….....47

Chapitre V

Figure V.1.Tamisat et refus de sable station……..52

Figure V.2.Tamisat et refus de sable Adrar……...……53

Figure V.3.Tamisat et refus de sable Ouargla……53

Figure V.4 : Évolution de la tension de surface par rapport à la concentration totale en tensioactif (C) ……..……55

Figure V.5 : Dispositif de mesure de la charge hydraulique…….. …..…56

Figure V.6: Evolution du gradient pression en fonction De débit d'écoulement (sable Adrar)…… …… ...…56

Figure V.7 : Evolution du gradient pression en fonction De débit d'écoulement (sable Ouargla)……..… ……...…57

Figure V.8. Evolution du gradient pression en fonction De débit d'écoulement (station)…….....57

Figure V.9. évolution de taux de dépollution en fonction de temps pour le sable d'Adrar contaminé pendant 30 jour en présence de **SDBS** et **CTA** : **1** lavage avec l'eau distillé,**2** lavage avec **TA**, **3** lavage avec **TA+CTA**…… 61

Figure V.10. évolution de taux de dépollution en fonction de temps pour le sable d'Adrar contaminé pendant 30 jour en présence de **SDS** et **CTA** : **1** lavage avec l'eau distillé,**2** lavage avec **TA**, **3** lavage avec **TA+CTA**……...61

Figure V.11 : évolution de taux de dépollution en fonction de temps pour le sable d'Ouargla contaminé pendant 30 jour en présence de **SDBS** et **CTA** : **1** lavage avec l'eau distillé,**2** lavage avec **TA**, **3** lavage avec **TA+CTA**…… .. …...62

Figure V.12 : évolution de taux de dépollution en fonction de temps pour le sable d'Ouargla contaminé pendant 30 jour en présence de **SDS** et **CTA** : **1** lavage avec l'eau distillé,**2** lavage avec **TA**, **3** lavage avec **TA+CTA**……..……..…..62

Figure V.13 : évolution de taux de dépollution en fonction de temps pour le sable de station contaminé pendant 30 jour en présence de **SDS** et **CTA** : **1** lavage avec l'eau distillé,**2** lavage avec ta,**3** lavage avec **TA+CTA**……..……63

Figure V.14: Evolution de taux de dépollution en fonction de temps pour le sable de Station contaminé pendant **30** jour en présence de **SDBS** et **CTA** : 1 lavage avec l'eau distillé**,2** lavage avec **TA**, **3** lavage avec **TA+CTA**……..…63

Figure V.15: Le taux de récupération de pétrole, sable d'Ouargla, lavage avec (sdbs) ……..…… 64

Figure V.16: Le taux de récupération de pétrole, sable d'Ouargla ,lavage avec (sds)……..... ……..…...65

Figure V.17: Le taux de récupération de pétrole, d'Adrar, Ouargla, station contaminé pondant 07 jours, lavage avec(SDBS) ……..…….….65

Figure V.18: Le taux de récupération de pétrole, d'Adrar, Ouargla, station contaminé pondant 30 jours, lavage avec (SDBS) …….……..……...…66

Figure V.19: Le taux de récupération de pétrole, sable d'Adrar, d'Ouargla, station contaminé pondant 30 jours, lavage avec (SDS) …… ……...…66

Figure V.20: Le taux de récupération de pétrole, sable d'Adrar contaminé pendant 15jours ,lavage avec (SDBS)et(SDS) , …….....67

Figure V.21: Le taux de récupération de pétrole, sable Ouargla contaminé pendant 07jours, lavage avec(SDBS) et(SDS) ……..…....67

Figure V.22: Le taux de récupération de pétrole, sable de station contaminé pendant07jours, lavage avec (SDBS) et(SDS) ……..…… .. ….68

Liste de TABLEAUX

Chapitre III

Tableau III.1. : Tensions superficielles pour Quelques interfaces ……..…..35

Tableau III.2. Porosités de quelques matériaux ……..…..37

Chapitre IV

Tableau IV.1. Propriétés du sulfate dodecyl de sodium (SDS)…… ……...44

Tableau IV.2. Propriétés du le dodecyl benzène sulfonate de sodium(SDBS).....45

Tableau IV.3. Densité, indice de réfraction le point d'aniline et les teneurs en familles d'hydrocarbures de la coupe pétrolière…… …...….45

Tableau IV.4. Propriétés du Le Dichromate de potassium……46

Tableau IV.5 : Propriétés du **Sulfate de fer (II) et d'ammonium hexahydraté : sel de mohr**…….……..….46

Tableau IV.6 : Propriétés de l'Acide **sulfurique**……..…46

Tableau IV.7 : Propriétés du **Sulfate d'argent**……...…..46

Tableau IV.8 : Propriétés du **Sulfate de mercure**……...….47

Tableau IV.9 : Propriétés de l'Acide **phosphorique H3po4**……47

Chapitre IV

Tableau V.1 : les valeurs de la masse volumique absolue et la porosité. ……....54

Tableau V.2. Caractéristiques des agents tensio-actifs choisis. ……..… 55

Tableau V.3. Les valeurs de la conductivité hydraulique K_H……..….59

Tableau V. 3 : Valeurs du nombre de Reynolds obtenues pour différents débits sable Adrar…….60

Liste des Abréviations

HCP : hydrocarbure Pétrolier

HC : Hydrocarbure

HAP: Hydrocarbures aromatiques polycycliques

CMC **:** Concentration micellaire critique

SDS : Sulfate dodécyl de sodium

SDBD : dodecyl benzène sulfonate de sodium (SDBS)

TA : Tensioactif

CTA : co-tentioactif

VER : Volume élémentaire représentatif

SER : Surfactant Enhanced Remédiation

DCO : demande chimique en oxygène

Introduction générale

Introduction générale

Le phénomène de pollution par les hydrocarbures a une importance de plus en plus grande sur les plans environnemental, sanitaire et économique. Cette pollution peut avoir un impact soit direct ou indirect, sur la santé humaine et l'équilibre des écosystèmes aussi bien marins que continentaux. La qualité des sols peut également en être altérée .Les effets dévastateurs de l'industrialisation pétrolière et leur impact ont été évalués sur l'environnement. En effet, de nombreux dégâts réels ont été constatés lors d'accidents (Fuite de pétrole …etc.), de rejets ou de déversements volontaires, pouvant entraîner des catastrophes écologiques irréversibles.

Le devenir des hydrocarbures dans l'environnement est un sujet d'une grande importance, car ces composés sont hautement toxiques, même à de faibles concentrations. En effet, à cause de leur forte hydrophobicité, les processus d'atténuation naturelle dans le sol, tels que: la dégradation biotique ou abiotique, la volatilisation, l'absorption par les plantes et la photo oxydation, ne peuvent faire face à ce genre de polluants.

Dans le cas des sols contaminés par les hydrocarbures, les méthodes d'incinération et d'enfouissement sont les plus utilisées. Or, ces méthodes très coûteuses et techniquement difficiles à contrôler sont reprochées à cause de l'altération de la qualité du sol et/ou des problèmes d'infiltration des contaminants dans des zones non polluées. Une des techniques conventionnelles de réhabilitation des sites contaminés par les hydrocarbures est la méthode de lavage par agents tensioactifs et parfois d'un ajout d'un Co-tensioactif. Cette technique consiste en l'emploi des surfactants comme agents détergents pour laver les sols contaminés. Comparée à d'autres méthodes de traitements, cette méthode retient une importance particulière, du fait qu'elle peut être combinée avec d'autres procédés de remédiation et en améliorer leur rendemant.

L'objectif de ce travail est d'étudie le pouvoir des solutions tensioactifs et mélange tensioactifs et alcool à éliminer les hydrocarbures présents dans des sols contaminés par le pétrole pendant un procédé de lavage.

Le mémoire se structure en cinq chapitres :

- Le premier chapitre donne une généralité sur les hydrocarbures et leur impact environnemental, leurs devenirs dans l'environnement, les techniques et méthodes de remédiation des sols.

- Le deuxième chapitre aborde les tensioactifs (propriétés et pouvoirs).

- Le troisième chapitre, présente les principales caractéristiques thermophysiques et hydriques de la structure poreuse.

- Le quatrième chapitre, matériels et méthodes nous présentons les différents matériels, produits et méthodes d'analyses utilisées dans cette étude.

- Le cinquième chapitre est consacré aux résultats obtenus lors de ce travail. Les résultats obtenus sont regroupés en trois parties distinctes : dans la première partie, étude granulométrique .Ensuite étude hydrodynamique des sols. Dans la troisième partie, les résultats des essais de lavage menés en continu (dépollution).
- Nous terminerons notre étude par une conclusion où sont récapitulés les principaux résultats obtenus.

Chapitre I : hydrocarbure et pollution

I.1.Introduction :

Les phénomènes de pollution par les hydrocarbures a une importance de plus en plus grande sur les plans environnemental, sanitaire et économique. Cette pollution peut avoir un impact soit direct ou indirect, sur la santé humaine et les équilibre écosystèmes aussi bien marins que continentaux. La qualité des sols peut également en être altérée.

Les hydrocarbures d'origine pétrolière ou non sont fréquemment rencontrés dans les sols. En fait, ces substances nocives pour la santé des êtres humains, peuvent mettre en risque la vie de tous les êtres vivants en affectant leur mode de vie et leur environnement. Parmi les grandes industries polluantes, celle du pétrole, de l'exploitation des hydrocarbures et leur transport, constituent les sources les plus importantes de contamination des sols et des eaux souterraines, [**1].**

I.2.Définition :

Les hydrocarbures sont des composés organiques dont la formule chimique comprend uniquement des atomes de carbone (C) et d'hydrogène (H), ils ont pour formule brute CnHm où n et m sont deux entiers naturels **[2].**

D'après la littérature **[3].** Le terme « hydrocarbure Pétrolier » (HCP) est un terme générique qui désigne les mélanges de composés organiques, Présents dans des matières géologiques comme l'huile, le bitume et le charbon ou dérivés de ces matières.

I. 3.Origine des hydrocarbures :

Les rapides transformations chimiques et mécaniques du pétrole déversé dans l'environnement terrestre, du fait des mécanismes d'altération (évaporation, dissolution, photo oxydation, biodégradation…), sont souvent un obstacle à la détermination de son origine. Par Conséquent, si un pétrole ne peut être rapidement analysé après son introduction dans le milieu naturel, son identification devient très difficile **[4]**.

Les hydrocarbures dans l'environnement peuvent avoir plusieurs origines :

- **Les hydrocarbures fossiles :** qui proviennent de la décomposition d'une grande quantité de matière organique coincée entre deux couches sédimentaires. Cela demande des caractéristiques géologiques passées spécifiques ce qui explique la faible quantité de ressources disponibles.
- **Les hydrocarbures actuels :** qui sont produits par des bactéries décomposant la matière organique. Cette production a lieu essentiellement dans les zones humides (tourbières, marais) et en quantité limitée. Le changement climatique pourrait accroitre cette

production dans les zones actuellement gelée et relâcher de grandes quantités de méthane dans l'atmosphère terrestre ce qui accentuerait d'autant plus l'effet de serre.

- **Les rejets industriels et urbains :** qui sont les sources d'hydrocarbures pétroliers Pyrolytiques **[5]**.

I.4.Composition Chimique Des Hydrocarbures :

Les hydrocarbures pétroliers différents par leur susceptibilité aux attaques microbiennes. Ainsi, la vitesse de biodégradation est plus élevée pour les hydrocarbures saturés, viennent ensuite les aromatiques légères, les aromatiques à haut poids moléculaire et les composés polaires ayant la vitesse de dégradation la plus faible, **[5].**

I. 5.Nature Des Différents Types D'hydrocarbures :

I. 5. 1. Composés pétroliers

Les pétroles bruts sont constitués de différentes familles des composés dont la composition chimique varie énormément selon leur origine géographique et géologique **[6]**.Selon SOLTANI (2004), [**5],** Les composés pétroliers peuvent être classés en quatre familles principales qui sont présentés en proportions variables selon l'origine:

- les Hydrocarbures saturés (30 à 70 %).
- les hydrocarbures aromatiques.
- polyaromatiques (20 à40 %).
- les composés polaires (5 à 25 %).
- les asphaltènes (0 à 10 %).

a. Hydrocarbures saturés

Parmi lesquels, on distingue :

- **Les alcanes linéaires :**

  (*n*-alcanes, CnH2n+2), dont la longueur de chaîne varie de 7 à 40 atomes de carbone, constituent une des classes les plus abondantes (10 à 40 % des hydrocarbures totaux d'un brut pétrolier).

- **Les alcanes ramifiés:**

Les plus abondants sont les iso-alcanes (groupement méthyle en Position 2), les autres composés ramifiés antéiso (groupement méthyle en position 3) ou polyramifiés tels que les isoprénoïdes (exemple: pristane, phytane) sont beaucoup moins nombreux. Ces composés se trouvent dans le pétrole brut dans des proportions sensiblement égales à celles des *n*-alcanes.

- **Les cycloalcanes:**

Renferment des composés cycliques (à 5 ou 6 atomes de carbone) saturés et le plus souvent substitués. Quelques dérivés polycycliques sont aussi présents et certains d'entre eux tels que les stéranes et les triterpanes sont caractéristiques d'un pétrole brut. Cette famille peut représenter entre 30 et 50 % des hydrocarbures totaux d'un pétrole brut.

b. Hydrocarbures aromatiques

Plusieurs familles d'hydrocarbures aromatiques et polyaromatiques dont le nombre de noyaux varie de 2 à 6 sont présentes dans les pétroles bruts. Ces composés sont dominés par des composés mono-, di- et tri-aromatiques. En général, les hydrocarbures aromatiques sont moins abondants que les alcanes, et ne représentent que 10 à 30 % des hydrocarbures totaux d'un brut pétrolier.

c. Composés polaires

Cette fraction correspond à des molécules hétérocycliques, telles que:

- Les composés oxygénés: phénols, acides carboxyliques, alcools, aldéhydes,…
- Les composés soufrés: mercaptans, sulfures, disulfures,…
- Les composés azotés: pyridines, quinoléines,…

Les dérivés soufrés sont dans la plupart des cas plus abondants que les composés oxygénés ou azotés.

d. Asphaltènes :

Les asphaltènes correspondent à une classe de composés de hauts poids moléculaires, insolubles dans le pentane ou l'hexane. La structure de ces composés est mal connue du fait d'une part de leur composition chimique complexe (à base de cycles aromatiques condensés, de naphtéo-aromatiques, de ramifications et d'hétéroatomes (O, N, S), d'autre part de méthodes analytiques difficilement utilisables. Les métaux sont également présents mais à l'état de traces. Les plus abondants sont le vanadium et le nickel, mais du fer, du sodium, du cuivre et de l'uranium ont également été détectés.

I. 5. 2. Hydrocarbures biogènes :

Les organismes vivants biosynthétisent des hydrocarbures aliphatiques, aromatiques et Polyaromatiques condensés, [**7]**.

Le développement des techniques analytiques (chromatographiques et spectroscopiques) a démontré la complexité de ces composés présents en faibles quantités dans les colonnes d'eau et les sédiments. En effet, la biosynthèse et les mécanismes de transformations (dissolution, évaporation, photo-oxydation, adsorption désorption sur des

particules, transformations biologiques, …) conduisent à un mélange de composés dont la spécificité dépend des organismes producteurs et des conditions physicochimiques du milieu. Ainsi, la stabilité de ces composés a fait d'eux des marqueurs biologiques et géochimiques d'une très grande valeur, [**7]**.

I.6 Pollution des sols par les hydrocarbures :

I.6.1 Le sol :

Le sol est défini comme étant la couche supérieure de la croûte terrestre composée de particules minérales, de matière organique, d'eau, d'air et d'organismes.

Le sol est essentiellement une ressource non renouvelable, parce que, les vitesses de dégradation peuvent être assez rapides alors que les processus de formation et de régénération sont extrêmement lents**. [1]**

Le sol est donc un système hétérogène et complexe. Il est composé d'une phase solide représentée par les particules du sol, une phase liquide représentée par l'eau du sol (qui peut être enrichie en de nombreux composés et particules) et une phase gazeuse constituée par l'air emprisonné dans le sol **[8]**.

II.7. Pollution de l'environnement par les hydrocarbures

La notion de la pollution est toute relative. On peut considérer qu'il y a pollution par les hydrocarbures lorsque l'action de ceux-ci peut être considérée comme néfaste aux conditions de vie de l'Homme directement, ou indirectement, si elle affecte les populations animales et végétales qui lui sont utiles **[9]**.

L'étude de la pollution des hydrocarbures nécessite des dosages très précis ; 200 ppb d'hydrocarbures dans l'eau sont suffisantes pour altérer son odeur. On constate que 10 ans peuvent s'écouler entre un déversement dans le sol et son arrivée dans une nappe aquifère **[9].**

II. 8. Types de polluants :

Les groupes de composés pétroliers polluants pour lesquelles la bio dépollution est possible sont :

- Les hydrocarbures pétroliers (gasoils, fuels, kérosène, huiles minérales).
- Les déchets d'exploitation du pétrole (boues et résidus d'huiles de forages) **[9].**

I.9. Devenir des hydrocarbures dans l'environnement :

C'est par des processus physiques, chimiques et biologiques qu'un hydrocarbure va pouvoir être déplacer, transformer ou éliminé, après avoir été répondu dans l'environnement. Parmi les différentes altérations que peut subir un hydrocarbure, on citera les facteurs environnementaux qui sont :

I.9.1.Dégradation abiotique et biotique des hydrocarbures dans le sol :

Une fois présents dans le sol, les hydrocarbures peuvent subir des dégradations abiotiques (volatilisation, hydrolyse ou réactions photochimiques) et des dégradations biotiques liées aux microorganismes des sols :

I.9.1.1. Volatilisation :

En général, la plupart des hydrocarbures présente une certaine volatilité, qui dépend à la fois du nombre d'atomes de carbone et du type d'hydrocarbure. Dans le cas des gazoles, les BTEX sont volatils avec une pression de vapeur supérieure à 133 Pa, voire très volatils pour les TEX dont leur constante d'Henry est supérieure à 500 $Pa.m^3.mol^{-1}$. Néanmoins, certains hydrocarbures présentent une densité de vapeur inférieure à celle de l'air, ce qui permet leur perte par volatilisation. C'est le cas par exemple du n-nonane, du n-décane et des composés cycliques alkyles **[10].**

Les propriétés du sol jouent un rôle assez important dans la volatilisation des hydrocarbures. En effet, selon plus l'humidité du sol est grande, moins la volatilisation sera importante ; et plus la taille des pores est grande, plus la volatilisation sera importante.

I.9.1.2.Biodégradation des hydrocarbures :

La biodégradation des hydrocarbures est un phénomène complexe et largement dépendant des conditions influant sur l'activité bactérienne, à savoir la toxicité des polluants, les conditions environnementales du milieu (pH, humidité, structure du sol, etc.) et la biodisponibilité des éléments nutritifs **[11-14]**.

I.9.3. Solubilisation :

La solubilité des hydrocarbures dans l'eau est très faible. Un hydrocarbure est d'autant plus soluble que sa masse moléculaire est faible et que sa polarité est élevée. Il est important

de noter que ces hydrocarbures solubles sont parmi les plus dangereux pour l'environnement. Ils sont difficiles à éliminer et sont adsorbés par la faune et la flore **[3]**

I.9.4.Sédimentation :

La sédimentation est le passage du pétrole de la surface vers le fond. Ce phénomène concerne les résidus goudronneux constitués de la fraction pétrolière la plus lourde et dont la densité est supérieure à celle de l'eau de mer.

La sédimentation conduit à la constitution d'agrégats de haute densité difficilement dégradable par voie naturelle **[3].**

I.9.5.Photo-oxydation :

La photo- oxydation est observée au niveau de la surface de l'eau où l'air (oxygène) et la lumière (radiations solaires) sont présents pour la transformation des hydrocarbures**]** **.**L'efficacité de ce phénomène dépend de la nature des hydrocarbures et de la présence de composés non hydrocarbonés**.** Ainsi, la photo-oxydation touche plus particulièrement les composés aromatiques plus photosensibles que les composés aliphatiques. Parmi ces derniers, les composés ramifiés sont plus facilement photo-oxydés que les n-alcanes**.** Ainsi, la photo-oxydation touche plus particulièrement les composés aromatiques qui sont plus photosensibles que les composés aliphatiques. Parmi ces derniers, les composés ramifiés sont plus facilement photo-oxydés que les n-alcanes **[3].**

I.9.6.Adsorption et désorption des hydrocarbures :

Par définition, la sorption est un processus au cours duquel les solutés, ici les hydrocarbures, s'accumulent aux surfaces et/ou interfaces du sol, ou se partagent entre les interfaces [**15** ;**16],** indique que la matière organique du sol est la fraction concernée par la sorption des hydrocarbures.

Selon différentes études, l'adsorption des HC se déroule en deux étapes: une première étape rapide et le plus souvent réversible, suivie d'une période de sorption lente se déroulant sur plusieurs semaines, mois ou années **[17 ; 18**].La phase de sorption rapide correspondrait à l'adsorption des molécules sur des sites de surface, alors que la deuxième serait liée à une diffusion progressive des HC dans les sites internes de la matière organique [**19 ; 20**].

I.10.Influence des paramètres physico-chimiques sur le transfert des HC :

La migration des contaminants organiques dans le sol dépend des conditions hydrodynamiques du milieu, de la composition chimique des deux phases (organique et aqueuse) et de la solubilité des composés qui constituent la phase organique **[21].** Nous allons présenter ci-après, successivement, l'influence des paramètres : Co solvant, température, l'age de contamination (vieillissement), la force ionique, le débit, et enfin le pH.

La solubilité des HC est fortement dépendante de la température. En passant de 4°C à 30°C, la solubilité de l'anthracène dans l'eau est multipliée par 4,6 9**[22**]et de 9°C à 50°C par 13,6**[23**] .Cette dépendance est à l'origine de l'effet que présente la température sur la dissolution[**24**] et les phénomènes de sorption et de désorption[**25]**.

I.11.Pollution par les hydrocarbures et leurs impacts :

Les hydrocarbures sont des contaminants environnementaux omniprésents. Ils constituent une classe des produits chimiques organiques dangereux dont certains de leurs effets toxiques sont reconnus comme fortement cancérogènes, génotoxiques, immunotoxique, mutagénique ou tératogénique. Ils représentent une menace pour la santé publique [**26].**

Les sols contaminés par les hydrocarbures présentent un danger lors d'un contact direct avec l'Homme ou l'animal ou lors de leur transfert dans les chaines alimentaires. C'est le phénomène de bioaccumulation avec le piégeage par les végétaux et les animaux des polluants ou de leurs produits de dégradation jusqu'à des teneurs atteignant les seuils de toxicité **[27].**

La pollution est une modification défavorable du milieu naturel (dégradation, altération) qui apparaît en totalité ou en partie comme le sous-produit de l'action humaine **[3].**Les impacts de la pollution par les hydrocarbures sont multiples. Les aspects les plus évidents sont les grandes catastrophes très médiatisés [**7].**

Les impacts de la pollution par les hydrocarbures sont multiples. Les aspects les plus évidents sont les grandes catastrophes très médiatisées **[7].**

Les risques que font courir les pollutions du milieu souterrain par les hydrocarbures concernent en premier la qualité des eaux souterraines, les rendant impropres pour certaines utilisations (eau potable en particulier) [**27].**

Les sols contaminés par les hydrocarbures présentent un danger lors d'un contact

direct avec l'Homme ou l'animal ou lors de leur transfert dans la chaine alimentaire. C'est le phénomène de bioaccumulation avec le piégeage par les végétaux et les animaux des polluants ou de leurs produits de dégradation jusqu'à des teneurs atteignant les seuils de Toxicité **[7]**.

Au niveau de la phase gazeuse du sol, les risques sont réels avec la présence de substances volatiles : émanations toxiques, incendies et explosions avec des produits inflammables et explosifs en atmosphère confinée **[27]**.

IV. 12.Méthodes de remédiation des sols pollués par les hydrocarbures :

Plusieurs techniques de traitement ont vu le jour afin de tenter de restaurer les sites pollués classés dangereux pour les écosystèmes et la santé humaine **[28]**.

. L'intérêt d'une méthode se mesure à son efficacité, à son coût, à la facilité de sa mise en œuvre, à la qualité du sol obtenu après traitement ainsi qu'à la facilité de retraitement des sous- produits générés **[28]**.

Pour réaliser une action curative sur un site reconnu contaminer par les hydrocarbures, plusieurs filières sont envisageables : traitements physiques, chimiques ou biologiques. Le choix de la filière obéit à des impératifs technologiques (moyens disponibles, volume à traiter, nature du sol et objectifs à atteindre) et économiques **[29]**.

Il existe trois grandes classes de techniques de décontamination de sol :

- Techniques *in-situ* : sans excavation des sols, la pollution est traitée sur place.
- Techniques sur-site : les terres polluées sont excavées mais sont tout de même traitées.
- Techniques hors-site : on procède à l'excavation du sol et les terres polluées, qui sont ensuite traitées hors du site. En outre, la technique de dépollution ne doit pas être plus polluante que le résultat de la pollution (pas de transfert de polluant) **[30].**

Les opérations de traitements des sols polluées peuvent se faire de plusieurs manières :

I. 12.1.Traitements physiques :

Elles Consistent à transférer et concentrer les polluants du sol contaminé, sans les modifier ou les détruire **[28]** .Parmi ces méthodes on distingue :

- **Procédés de confinement et de stabilisation :**

Ils consistent à isoler In situ ou Ex situ la source de pollution à l'aide de matériaux argileux et/ou synthétiques afin d'éviter la migration de la pollution. La stabilisation -Hors

site- à la chaux ou par des argiles était largement employée pour des pollutions liées à la créosote ou des déversements de pétrole **[31].**

- **Procédés d'extraction liquide**

Ces procédés concernent les sites contaminés, dont la source de pollution est locale (non étendue), et ils peuvent être réalisés In situ ou Ex situ [**32].**Généralement dans un procédé Ex situ, les terres excavées sont acheminées vers un centre de traitement spécialisé ou vers un centre d'enfouissement technique ; pour les traiter par le procédé **Soil Washing**. Ce procédé consiste à laver le sol -après élimination de la fraction la plus grossière (diamètre > 4-5 mm) - en utilisant de l'eau et des solutions de lavage de composition bien définie **[33]**. ITRC, 1997

Dans le cas des hydrocarbures, des agents d'extraction comme les solvants et les tensioactifs doivent être rajoutés au fluide de lessivage pour faciliter leur dispersion dans la phase liquide [**31 ; 34 ; 35**]. Selon Gimello (1998) **[34]** et Rathfelder*et al.* (2003) [**36**], ce procédé est très adapté pour les sols sableux (50-70% sable). Dans le cas des pollutions mixtes (hydrocarbures et métaux), les procédés de lavage par surfactants sont souvent utilisés seuls ou couplés avec d'autres procédés **[37;34**] Néanmoins, dans le cas des pollutions très étendues, cette méthode est généralement déconseillée **[34].**

I.12.2. Traitements thermiques :

Deux techniques *ex situ* sont utilisées, l'incinération et la désorption thermique. Elles sont employées pour la décontamination des sols pollués par les produits organiques. Ces technologies consistent à utiliser les hautes températures pour réduire les polluants en CO2 et H_2O [**3].**

- **Incinération et désorption thermique**

Ces deux procédés sont largement employés pour la décontamination des sols pollués par les produits organiques. Ils consistent à utiliser les hautes températures pour détruire les HC en CO_2, H_2O et autres résidus solides, ou faciliter leur désorption [**38]** .L'incinération est une technique extrêmement coûteuse et les fumées toxiques qui se dégagent lors de la combustion nécessitent d'importants traitements **[3]**

- **Vitrification**

La vitrification consiste à transformer -In situ- par élévation de température (de l'ordre de 2000 °C) un sol contaminé en un matériau fondu inerte. Elle est utilisée sur des sites difficiles à traiter. Bien que, cette méthode est rapide, très efficace et très pratique, mais elle empêche la réapparition de tout sorte de vie dans le sol après traitement **[39].**

I.12.3. Traitements chimiques :

Les traitements chimiques ont pour but de détruire les polluants ou de les transformer en une forme moins nocive pour l'environnement ; et ceci par l'intermédiaire de réactions chimiques se produisant entre le polluant et le réactif ajouté. Ils peuvent être applicables in situ ou après excavation des sols. La majorité des procédés exigent que les sols soient sous forme de boues ou que les contaminants soient mobilisés dans un milieu liquide **[28]**.

I.12.4.Traitements biologiques :

Les procédés biologiques permettent de dégrader les polluants par l'action des organismes (bactéries, champignons, levures, plantes). Ils peuvent être utilisés seuls ou en complément d'une autre technique. La décontamination par voie biologique consiste donc à stimuler un phénomène naturel pour en augmenter le rendement afin de détruire le polluant organique qui sera utilisé comme source de carbone **[3].**

Pour la dégradation des hydrocarbures, différents micro-organismes sont utilisés tels que Arthrobacter, Novocardiaou Pseudomonas. Si la flore locale est inadaptée à la dégradation des polluants ou est peu abondante, des souches bactériennes performantes allochtones peuvent être ajoutées au sol [**40]**.

I.13. Problématiques de pollution des sols par les hydrocarbures :

La contamination des sols par les hydrocarbures (HC) soulève des préoccupations grandissantes pour plusieurs raisons [**41]** :

- Premièrement, étant chimiquement réactifs et volatiles, les HC présentent un danger d'incendie et d'explosion, particulièrement si des vapeurs pénètrent dans des espaces clos.
- Deuxièmement, la plupart des constituants des HC présentent une certaine toxicité pour les êtres vivants.

- Troisièmement, les hydrocarbures légers sont mobiles et peuvent donc causer des problèmes à une distance considérable de leur point de rejet, en raison de leur migration dans le sol, l'eau ou l'air.
- Quatrièmement, les hydrocarbures aromatiques de grande dimension (HAP) persistent dans l'environnement, et résultent une contamination à long terme à cause de leur faible biodégradabilité.
- Cinquièmement, les HC peuvent causer des problèmes d'ordre esthétique, notamment une odeur, un goût ou une apparence désagréable, dans le milieu naturel.

Enfin, dans certaines circonstances, les HC peuvent même dégrader la qualité du sol, en perturbant la rétention et la transmission de l'eau ou le cycle des substances nutritives.

I.14.Critères de choix d'une méthode de dépollution :

Le choix d'une méthode de dépollution et sa faisabilité sont fonction :

- de l'extension de la pollution
- de la nature des polluants
- des caractéristiques du milieu souterrain
- des caractéristiques propres au site
- des exigences et/ ou contraintes économiques et administratives **[42].**

Chapitre II : Généralités sur les tensioactifs

II.1.Introduction :

Parmi tous les tensioactifs que nous connaissons aujourd'hui, le plus ancien est le savon. Il tire d'ailleurs son nom du premier centre européen de cette fabrication Savon en Italie du Nord. En fait le plus ancien mode opératoire de fabrication du savon a été trouvé dans les ruines de Sumer, sur une tablette d'argile, datée de 2500 avant J.C. **[43 ; 44].** La fabrication nécessitait alors une graisse animale ou végétale et de la cendre de bois.

C'est en 1916 que le premier détergent complètement synthétique, le «Nekala », dérivé du naphtalène, du propane –2ol et de l'acide sulfurique, fut créé en Allemagne. Entre temps le processus de fabrication des savons et des tensioactifs a considérablement évolué. Les progrès de la chimie et le développement des processus de fabrication industriels ont permis une croissance très rapide des tensioactifs synthétiques.

Ces derniers interviennent directement dans notre vie quotidienne sous forme de produits de grande consommation mais aussi de façon plus discrète dans les processus de mise en œuvre de procédés industriels (exemple : extraction des pétroles) ou agricoles (exemple : antimutagènes engrais) **[45].**

II.2.Définition :

Pour le chimiste ce sont des produits qui, grâce à leur structure particulière, développent aux interphases des actions particulières, comme abaisser la tension superficielle et permettre ainsi un mouillage intégral **[46 ; 47].**

Pour la ménagère cela pourrait être simplement les produits qui provoquent la mousse sur les rivières.

II.3.Chimie Des Produits Tensioactifs :

- **Structure :**

Les molécules des produits tensioactifs sont constituées de deux parties :

- ✓ Une partie hydrophile, polaire qui a une certaine affinité pour l'eau ;
- ✓ Une partie hydrophobe, généralement non polaire, repoussée par l'eau et souvent oléophil. **[48]**.

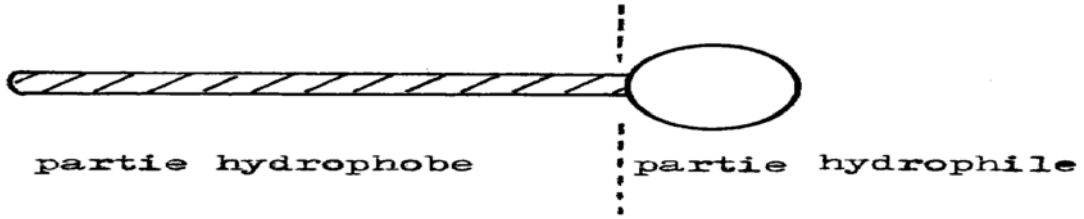


Figure II .1 : représente schématiquement un tel ensemble.

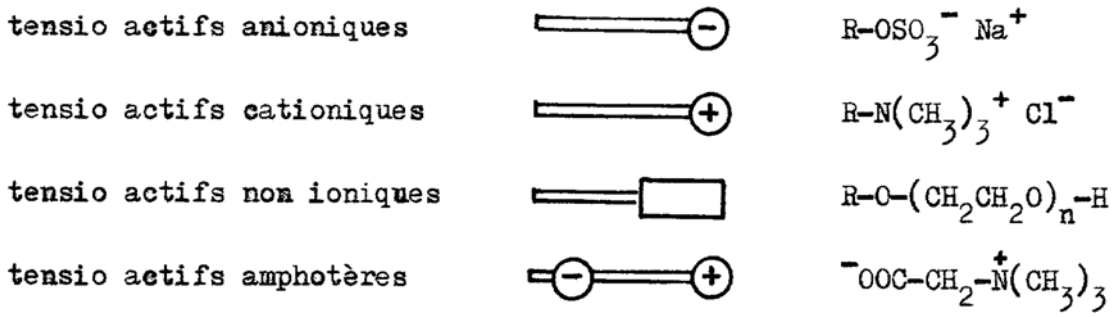


Figure II .2 : La nature du groupement hydrophile.

II.4.Comportement des produits tensioactifs :

Au contact avec de l'eau, les molécules de produits tensioactifs se regroupent à la surface de l'eau. La partie polaire et hydrophile restant dans l'eau tandis que la partie non polaire et hydrophobe se dirige hors de l'eau**[66].tensioactif**

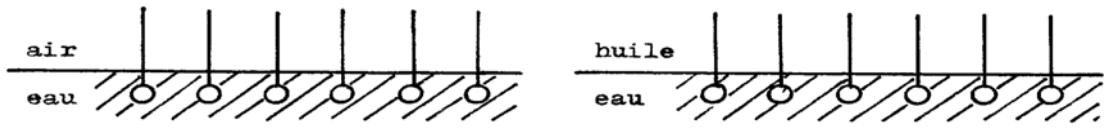


Figure II .3: la disposition dans le cas de deux interfaces.

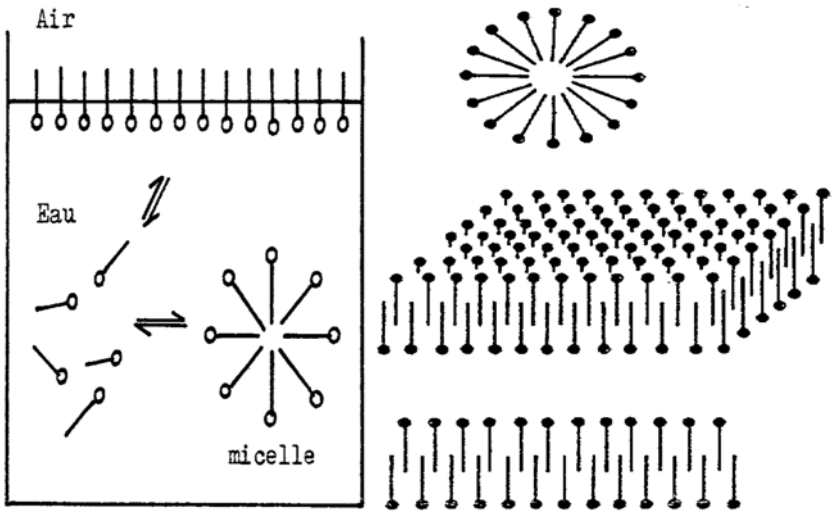


Figure II. 4: l'équilibre de formation de micelles

Figure II .5 : les différentes formes.

En augmentant la concentration en produit tensioactif, les molécules ne pouvant plus toutes venir à l'interface, on observe alors la formation de micelles de diverses formes (sphériques, lamellaires ou linéaires). Ces micelles sont des agrégats de molécules tensioactives.

II.5.Action de molécules tensioactifs :

Au cours d'un lavage par exemple, les molécules tensioactives sont adsorbées par la fibre textile et par la salissure (graisse, particules solides,...). Du fait de l'abaissement de la tension superficielle de l'eau et donc de l'augmentation de la mouillabilité les molécules tensioactives se glissent lentement entre la salissure et le support. La salissure changé alors de forme et sera de plus en plus soulevée de son support jusqu'au moment où elle est totalement détachée. Le mouvement de l'ensemble dans la machine à laver ou dans de l'eau en ébullition participé au décollement de la salissure **[48].**

Des forces électrostatiques sont ensuite responsables de l'éclatement des particules de salissures. Ces dernières doivent rester dispersées dans la solution de lavage et ne pas se recoller au support. Les molécules tensioactives rassemblées autour de ces particules empêchent leur contact avec d'autres surfaces et créent ainsi une émulsion stable.

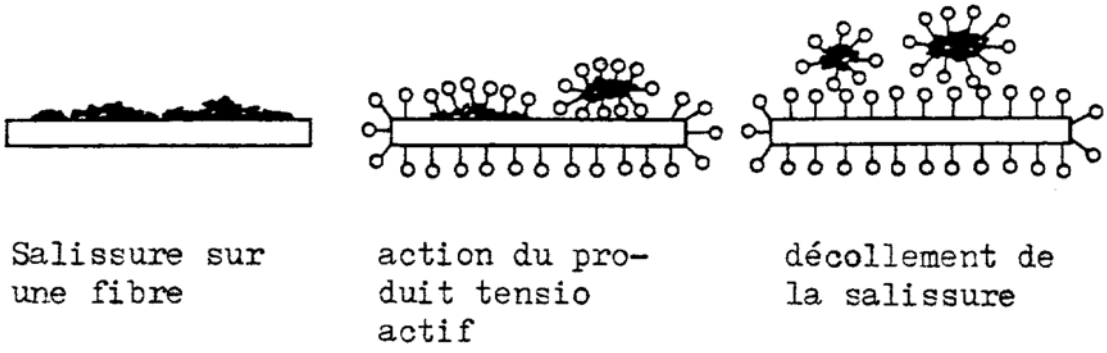


Figure II.6: la succession de ces événements.

II.6.Classification des tensioactifs :

II.6.1.Tensioactifs anioniques :

Les surfactants anioniques se dissocient en un anion amphiphile, et un cation qui est en général un métal alcalin ou un ammonium quaternaire. A ce type appartiennent les détergents synthétiques comme les alkylbenzène sulfonates, les savons tels les sels de sodium d'acides gras, les agents moussants comme le lauryl sulfate, les humectant du typesulfosuccinate, les dispersants du type lignosulfonate, etc. La production des surfactants anioniques représente environ 55 % des surfactants produits annuellement dans le monde. **[49]**

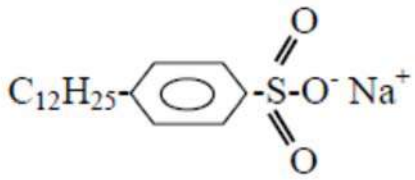


Figure II .7: Tensioactif anionique : Dodécyl benzène sulfonate de sodium

II.6.2.Tensioactifs non ioniques :

Ils viennent au deuxième rang par ordre d'importance industrielle avec un peu moins de 40 % du total. En solution aqueuse ils ne s'ionisent pas, car ils possèdent un groupe hydrophile du type alcool, phénol, ester, éther ou même amide. Une forte proportion de cessurfactifs sont rendus relativement hydrophiles grâce à la présence d'une chaîne polyéther de type poly-oxyde d'éthylène. En ce qui concerne le groupe hydrophobe, c'est souvent un radical alkyle ou alkylbenzène, et parfois une structure d'origine naturelle comme un acide gras quand une basse toxicité est indispensable. **[49]**

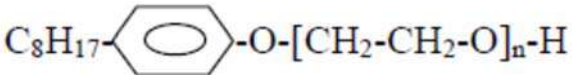


Figure II. 8 : Tensioactifs non ioniques

II.6.3Tensioactifs cationiques :

Ils se dissocient en solution aqueuse en un cation organique, et un anion généralement Type halogénure. La grande majorité de ces surfactifs sont des composés azotés de type sel d'amine grasse ou d'ammonium quaternaire. Ces surfactifs sont beaucoup plus chers à fabriquer que les antérieurs, et de ce fait on ne les utilise que dans des applications particulières qui font appel à leur propriété bactéricide, ou à leur capacité de s'adsorber facilement sur des substrats biologiques ou inertes possédant une charge négative. Cette adsorption en fait d'excellents agents antistatiques, hydrophobes et mêmes inhibiteurs de corrosion, utilisés dans les produits tant industriels que d'usage domestique**. [49]**

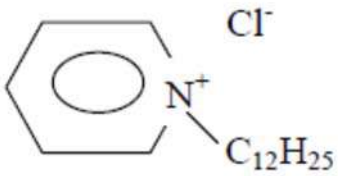


Figure II. 9 : Tensioactif cationique Chlorure de n-dodécyl pyridine

II.6.4.Tensioactifs amphotères :

Les surfactants dits amphotères possèdent deux groupes fonctionnels, l'un anionique, l'autre cationique. Dans la plupart des cas, c'est le pH qui détermine le caractère dominant du fait qu'il favorise l'une ou l'autre des dissociations possibles : anionique à pH alcalin, cationique à pH acide. Près de leur point isoélectrique, ils sont réellement amphotères, c'est-à dire qu'ils possèdent les deux charges à la fois, et présentent souvent un minimum d'activité superficielle. Ces surfactants sont en général très peu irritants, compatibles avec les autres surfactants et dans la plupart des cas, ils peuvent s'utiliser dans des formules pharmaceutique sou cosmétiques. **[49]**

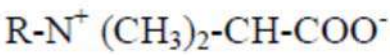
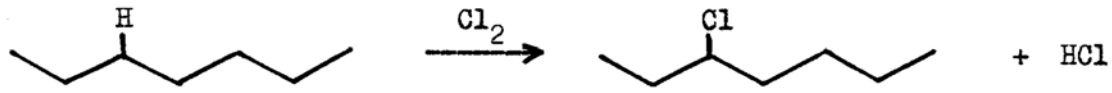


Figure II .10 : Tensioactif amphotère : Alkyl bétaine

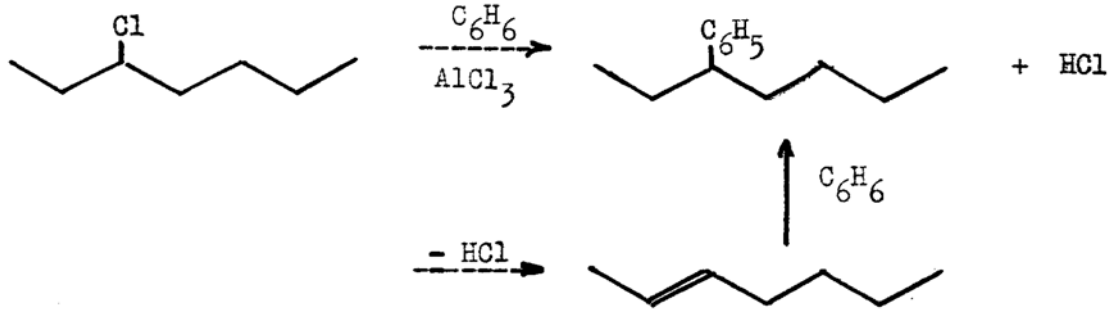
II.7.Exemple de synthèse de produits tensioactifs :

- **Cas d'un alkyl benzène sulfonâtes de sodium :**

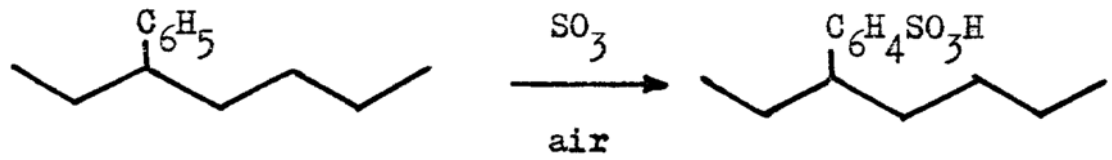
Le produit de départ est un alcane linéaire sur lequel on effectue une monochloro substitution



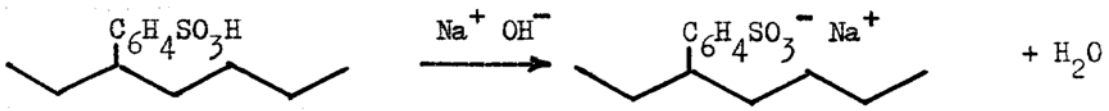
Le dérivé halogéné obtenu est traité par une réaction de Friedel et Crafts ou subit une deshydrohalogénation suivie d'une addition avecdu benzène.



L'alkyl benzène subit alors une réaction de sulfonation :

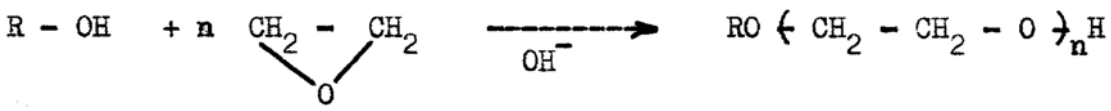


Pour donner un acide benzène sulfonique. Par neutralisation par exemple avec une solution d'hydroxyde de sodium on obtient finalement un benzène sulfonâtes de sodium, produit tensioactif du type anionique. **[50]**



- **Cas des alcools polyéthylène eglycol éther**

Les produits les plus intéressants résultent de l'action d'alcools gras avec l'oxyde d'éthane ou de propène selon le bilan **[51] :**



II.8.Propriétés :

II.8.1.Propriétés fondamentales :

A/Propriétés superficielle :

Présents à faibles doses dans l'eau, les tensioactifs sont adsorbés positivement l'interface eau/air et abaissent fortement la tension de surface.

B/Propriétés micellaires :

A faible concentration (<1mg.L-1), la solution est constituée des molécules tensioactifs situées à l'interface eau-air formant une couche mono moléculaire continue. Une fois l'interface saturée, les nouvelles molécules ajoutées se regroupent au sein du liquide soit par leurs parties hydrophiles soit par leurs parties hydrophobes; on assiste alors à la formation de micelles.

On distingue différents types de micelles : les sphériques qui existent en solution diluée et les lamellaires qui sont présentes en solution concentrée. La

présence de micelles a pour conséquence une augmentation importante de la solubilité et de la solubilisation **[52,53]**.

II.8.2 Propriétés pratiques

A/ Le mouillage :

Le pouvoir mouillant se définit par la faculté d'étalement du liquide sur un substrat donné et par son pouvoir de pénétration dans les pores du tissu.

B/ Le moussage :

La mousse est un film dans lequel le tensioactif est adsorbé aux deux interfaces eau/air formant une double couche.

C/ La dispersion :

Pour maintenir des particules dispersées, deux techniques sont possibles : on les enrobe d'un film colloïdal protecteur ou on utilise un électrolyte qui produit leur répulsion mutuelle.

D/ L'émulsion :

L'émulsion est définie comme étant une suspension de particules liquides au sein d'une autre phase liquide non miscible.

E/ La solubilisation :

Les tensioactifs ont la propriété de dissoudre les liquides organiques insolubles dans l'eau. Cette solubilisation résulte de l'enveloppement de ces derniers par les micelles suivant l'orientation préférentielle des tensioactifs.

La solubilisation est le mécanisme privilégié dans les différentes techniques de lavage désignées par SER : Surfactant Enhanced Remédiation. Néanmoins, d'un point de vue pratique, ce mécanisme nécessite l'injection de grandes quantités de solutions tensioactives par rapport au mécanisme de mobilisation ; cela peut représenter un inconvénient majeur en termes de coût de dépollution **[54**]

II.9.Caractéristiques Des Agents Tensioactifs :

II.9.1.La concentration micellaire critique CMC :

La CMC est la concentration d'un composé tensioactif à partir de laquelle ces molécules s'auto-associent sous forme d'agrégats appelés « micelles » **[55]** (Poré, 1992). Dans les micelles, les parties hydrophobes se regroupent vers le centre, et les parties hydrophiles restent en contact avec l'eau **(Figure II. 1)**. La CMC peut

également être définie comme étant la concentration pour laquelle la tension superficielle devient minimale (environ 30 $mN.m^{-1}$ en solution aqueuse).

Pour de nombreux tensioactifs, la tension superficielle minimale est à peu près identique mais la CMC varie avec la structure du tensioactif, la température de la solution, la présence d'électrolytes ou de composés organiques [**56** ; **57]** L'effet des électrolytes sur la CMC est plus prononcé pour les surfactants ioniques à cause des interactions électrostatiques. Selon Clarke et al. (1992)**[58]** et Franzetti et al. (2008)**[59],** la CMC et la tension superficielle minimale que peut atteindre un surfactant, sont les critères d'efficacité d'un surfactant lors d'un processus de lavage.

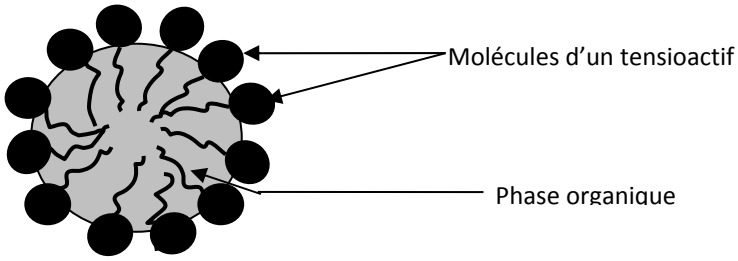


Figure 11 : Schéma d'une micelle sphérique **[60]**

II.10.Biodégradabilité Des Tensioactifs :

Le critère primordial pour l'évaluation du comportement écologique des produits tensioactifs est leur biodégradabilité.

Lorsque ces produits se trouvent dans les eaux usées ils devraient perdre leurs principales propriétés telles que :

- ✓ propriétés tensioactives,
- ✓ capacité de produire de la mousse,
- ✓ toxicité vis-à-vis de la faune et de la flore aquatique.

La dégradation des molécules devrait se faire naturellement à l'aide des microorganismes de l'eau ou du sol et se poursuivre jusqu'à ce qu'il ne reste plus que des produits naturels tels le dioxyde de carbone, l'eau ou des sels.

La biodégradabilité est représentée par le pourcentage de la quantité de substance initiale qui s'est transformée. Ce pourcentage dépend de plusieurs facteurs, en particulier du temps, de la température du milieu et de la concentration en microorganismes [**61].**

La biodégradabilité des tensioactifs anioniques et non ioniques est réglementée. Selon cette réglementation, le taux de biodégradabilité des tensioactifs présents dans les détergents ou produits de lessive doit être en moyenne au moins de 90 % [**62].**

Pour les tensioactifs cationiques il n'y a pas encore de réglementation nationale ni européenne. On peut cependant remarquer que ces derniers ne représentent environ que 5 % de l'utilisation des tensioactifs. D'autre part ils se trouvent toujours dans les eaux usées en présence de tensioactifs anioniques avec lesquels ils réagissent pour former des précipités et se trouvent donc ainsi éliminés en grande partie au cours du traitement des eaux dans la station d'épuration.

II.11.Adsorption Des Tensioactifs Aux Sols :

Lors des traitements de sols pollués en utilisant des tensioactifs, ces derniers étant de nature amphiphile, ont tendance à s'adsorber sur l'interface sol/phase aqueuse **[63].**Ce phénomène d'adsorption aboutit à une réduction de la concentration du tensioactif en phase aqueuse **[64**; **65**;**66]**, et par la suite à une augmentation du coût de l'opération de dépollution **[67]**.

En général, les tensioactifs anioniques et non ioniques, reconnus par leur faible adsorption **[68; 69,70],** sont les plus utilisés pour la dépollution des sols contaminés. Par contre, l'utilisation des tensioactifs cationiques est pratiquement déconseillée; à cause de leur forte tendance à s'adsorber sur les argiles **[71**;**72]**. **[**Gao et al. (2000)**[73]** reportent dans une étude menée sur la dégradation du gasoil dans le sol, que des tensioactifs cationiques de type alkyl d'ammonium (HDTMA) peuvent considérablement améliorer la biodisponibilité du gasoil, en augmentant sa sorption sur le sol, par effet des molécules tensioactives cationiques fixées sur ce dernier.

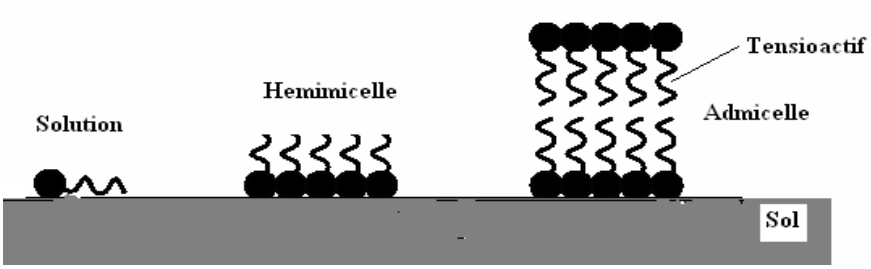


Figure12 : Représentation schématique de l'adsorption d'un tensioactif sur un sol Adapté de Westet Harwell

II.12.Mode D'action Des Tensioactifs Dans Les Procédés De Lavage Des Sols :

Dans les systèmes sols contaminés/eau (Figure 12), les tensioactifs peuvent se retrouver sous les formes de monomères en solution, adsorbés sur le sol ou agrégés sous forme de micelle dans la phase liquide.

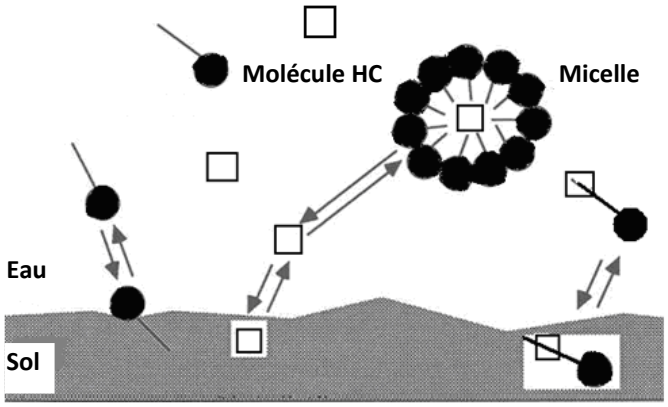


Figure II .13: Représentation schématique du partage des hydrocarbures dans un Système sol/eau **[74]**

Par ailleurs, les contaminants organiques hydrophobes se retrouvent soit à l'état dissous, soit dispersés par association avec un monomère de surfactant ou solubilisés par incorporation dans une micelle, soit adsorbés directement au sol ou par l'entremise de I' agent tensioactif adsorbé **[74- 78**].

Lors d'un procédé de lavage d'un sol contaminé, les tensioactifs agissent par deux mécanismes distincts : la mobilisation et la solubilisation. Dans ce contexte, le travail de St-Pierre *et al.* (2004)**[79]** réalisé sur un sol contaminé par le trichlorure5d'éthylène (TCE), a montré la particularité qui existe entre l'effet des solutions tensioactives et alcooliques sur les deux mécanismes : mobilisation et solubilisation du TCE.

- **Mobilisation**

La mobilisation est basée sur la capacité d'un tensioactif à diminuer la tension interraciale entre la phase organique et l'eau. A l'échelle des pores, la réduction de la tension interraciale fait diminuer les forces capillaires piégeant la phase organique

hydrophobe, permettant ainsi leur mobilisation **[80 ; 81 ; 82].** Le mécanisme de la mobilisation se subdivise en deux étapes:

- Le déplacement qui correspond à la libération des gouttelettes organiques du milieu poreux grâce à la réduction de la tension interraciale
- La dispersion de la phase organique dans la phase aqueuse sous forme de fines émulsions permettant ainsi leur mobilisation.

- **Solubilisation**

Ce mécanisme est basé sur la capacité du tensioactif en solution à augmenter la solubilité d'un composé hydrophobe, par l'encapsulation de se dernier à l'intérieur des micelles. Selon plusieurs auteurs **[83 -87],** la solubilisation est le mécanisme privilégié dans les différentes techniques de lavage désignées par SER : Surfactant Enhanced Remédiation. Néanmoins, d'un point de vue pratique, ce mécanisme nécessite l'injection de grandes quantités de solutions tensioactives par rapport au mécanisme de mobilisation ; cela peut représenter un inconvénient majeur en terme de coût de dépollution [**88 ; 89**].

III.1 .Introduction :

Un milieu poreux est un milieu comportant deux régions de caractéristiques physiques (porosité, perméabilité, tortuosité, etc.) différentes. Cette terminologie englobe les notions de milieux à double porosité ainsi que les milieux fracturés, c'est-à-dire à la fois fissurés et poreux. Plus généralement, on peut qualifier de bi-structurés tous matériaux poreux dont le champ de vitesse local présente de fortes hétérogénéités (dues à son amplitude et/ou son orientation).

III.2.Définition Des Milieux Poreux :

On désigne communément par milieu poreux un solide de forme compliquée délimitant et englobant des espaces vides interconnectés remplis avec un ou plusieurs fluides. **[90] [91],**

On distingue deux catégories de milieux poreux :

-Les milieux hétérogènes poreux alvéolaires ou cellulaires considérés comme des espaces solides pleins de trous.

-Les milieux hétérogènes poreux granulaires ou pulvérulents considérés comme des espaces vides remplis de grains solides.

D'un point de vue général, un matériau poreux, à l'état naturel, est un milieu hétérogène tri phasique constitué d'une phase solide, d'une phase liquide et d'une phase gazeuse : voir schéma**figure.III.1.**

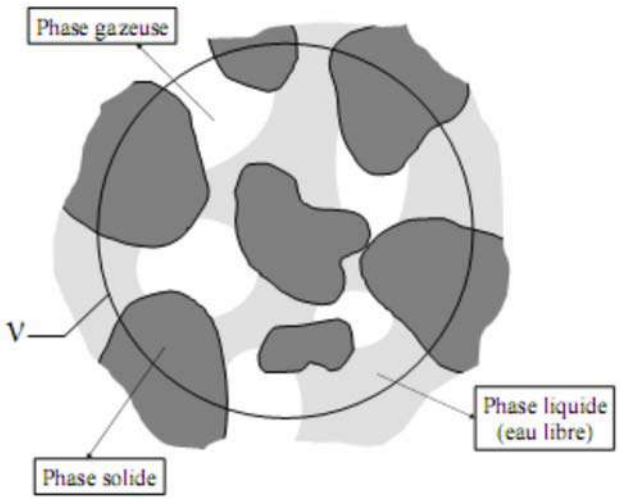


Figure.III.1. Phase liquide, solide et gazeuse dans le VER (Volume élémentaire représentatif) D'un milieu poreux.

Au niveau macroscopique, la description complète d'un tel milieu suppose donc la description de chacune de ces phases et de leurs proportions relatives.

III.3 .Classification Des Milieux Poreux :

III.3.1 Milieu poreux non consolidé : Dans lequel la phase solide est formée de grains ou de fibresnon soudés entre eux (gravier, sable, etc.)(Voir **figure.III.2)**

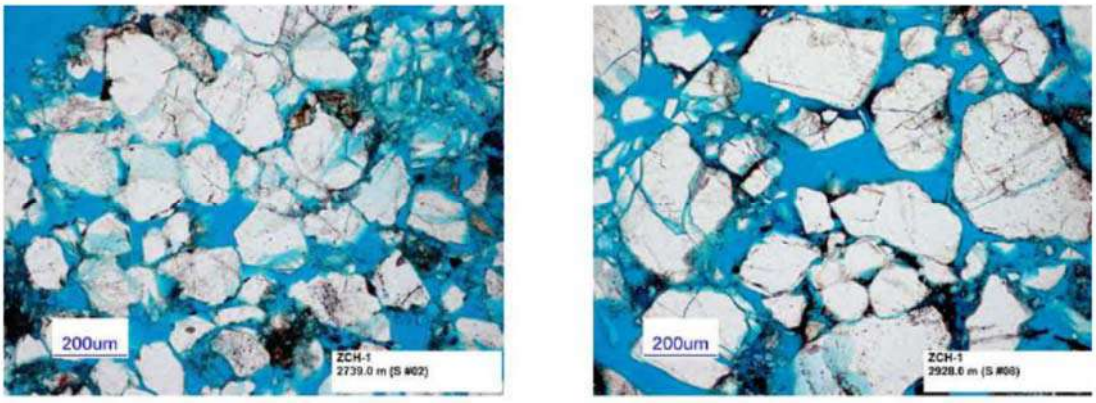


Figure.III.2. Milieu poreux non consolidé **[92]**

III.3.2.Milieu poreux consolidé : Dans lequel la phase solide est formée de grains cimentés (calcaires, grès, etc.) (Voir **figure. III. 3**)

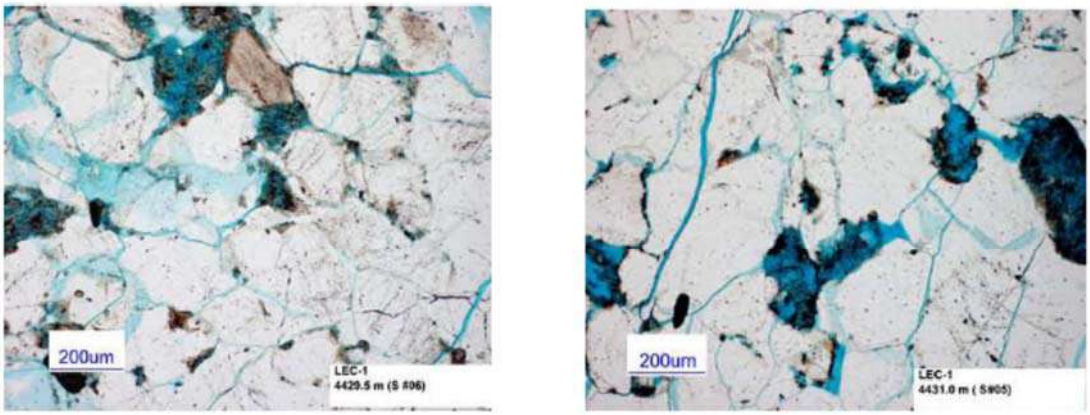


Figure III.3: Milieu poreux consolidé [**92]**

III.4.Caractéristiques D'un Milieu Poreux :

III.4.1.La porosité :

On distingue :

III.4.1.1.Porosité totale :

Elle tient compte des cavités occluses au sein du solide (pores fermés).

$$\varepsilon = \frac{\text{volume apparent} - \text{volume du solid}}{\text{volume apparent}} = \frac{\text{Vg+vL}}{\text{V}} = \frac{V - Vs}{\text{V}} \qquad \textbf{(III.1)}$$

III.4.1.2.Porosité accessible :

C'est l'espace poreux connecté à travers lequel s'effectue l'écoulement des masses fluide

$$\varepsilon = \frac{\text{volume des pores accessibles}}{\text{vilume apparent}} \qquad \textbf{(III.2)}$$

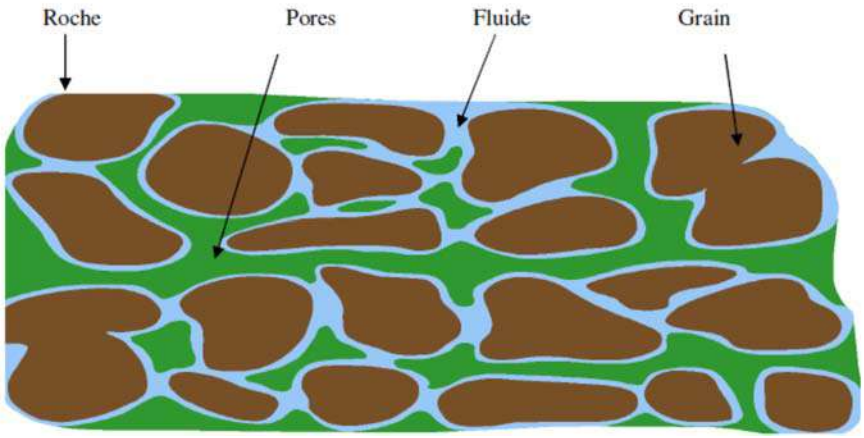
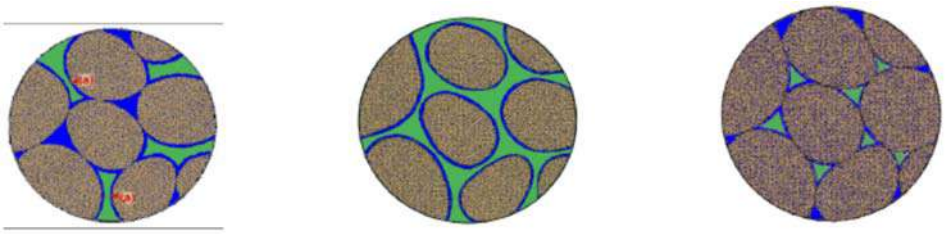


Figure.III.4. Composition interne d'une roche perméable et poreuse **[93]**

Dans la roche réservoir on trouve plusieurs types de porosités (voir **figure.III.5**)



a)Porosité Connectée **b) Porosité Interconnectée** **c)Porosité Isolée**

Figure.III.5. Les types de porosités **[93]**

III.4.2.Surface spécifique:

La surface spécifique **[93]** désigne la superficie réelle de la surface d'un objet par opposition à sa surface apparente. Elle est définie comme le rapport de l'aire de la surface totale des interfaces solides-pores A_{sf} au volume de l'échantillon V :

$$A_{spé} = \frac{Asf}{v} \quad \textbf{(III.3)}$$

III.4.3. Distribution des dimensions de grains et de pores :

Des moyens spécifiques de mesures, associés aux méthodes de l'analyse statistique, sont souvent mis en œuvre pour caractériser les dimensions des tailles des particules (courbes granulométriques) ou des pores (courbes porosimétriques), aussi bien pour distinguer les milieux poreux entre eux que pour les caractériser. On peut aussi définir : la médiane, taille moyenne, variance, dissymétrie, aplatissement, etc.

III.4.4. Saturation :

La saturation d'une phase fluide *l* dans un milieu poreux est définie comme étant le rapport entre le volume de cette phase et le volume des pores connectés de ce milieu.

$$S_l = \frac{Vl}{VPARES} \ , O \leq S \leq 1 \ , \ \sum_{np} Sl = 1 \quad \textbf{(III.4)}$$

III.4.5. Compressibilité :

La compressibilité est une caractéristique d'un corps, définissant sa variation relative de volume sous l'effet d'une pression appliquée. C'est une valeur élevée pour les gaz, faible pour les liquides et très faible pour les solides usuels. Le coefficient de compressibilité est défini :

$$C_f = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad \textbf{(III.5)}$$

Elle a la dimension de l'inverse d'une pression, la compressibilité s'exprime aussi en fonction de la masse volumique $\tilde{n}$ puisque la masse
reste constante au cours de la compression

$$C_f = -\frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad \textbf{(III.6)}$$

III.4.6.Perméabilité intrinsèque :

La perméabilité traduit l'aptitude de la roche à laisser circuler à travers ses pores un fluide dont elle est saturée. Elle est reliée à la dimension et à la connectivité des pores entre eux. Elle est définie par la loi de Darcy **[94]** sous la forme suivante **:**

$$K = \frac{Q\mu}{A(\frac{\Delta p}{\Delta L})} \quad \textbf{(III.7)}$$

III.4.7.Perméabilité relative :

En écoulement polyphasique, lorsque la perméabilité intrinsèque, définie précédemment, n'est plus suffisante pour décrire la perméabilité effective du milieu traversé par l'une des phases considérées, on introduit une perméabilité relative tenant compte de la présence des autres phases. Le concept de perméabilité relative a fait l'objet de beaucoup de recherches qui tentent d'établir et d'améliorer les modèles de ce paramètre notamment dans le cas des écoulements triphasiques.

$$\boldsymbol{Kr} = \frac{K\,\boldsymbol{effective}}{K\,\boldsymbol{absolue}} \quad \textbf{(III.8)}$$

III.4.8.Fixation de l'humidité dans une structure poreuse :

Si l'on admet qu'il n'y a pas de réaction chimique entre le matériau solide constituant la structure poreuse et l'eau (vapeur ou liquide) avec laquelle cette structure est mise en contact. Trois mécanismes peuvent intervenir pour contribuer à la fixation d'humidité au sein du milieu poreux. Il s'agit respectivement de l'adsorption physique, de la condensation et de la capillarité.

III.4.8.1Adsorption physique :

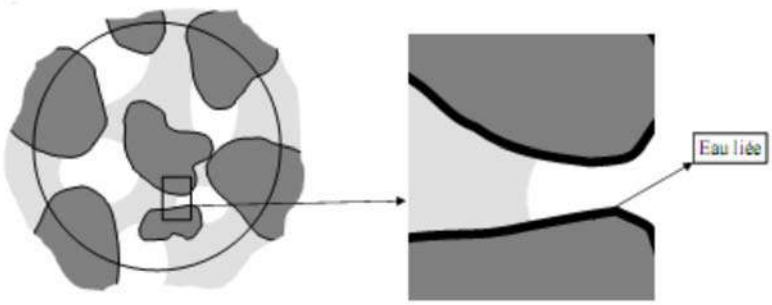


Figure.III.6. Eau liée ou adsorbée dans les pores. **[95]**

C'est le mode de transfert de l'eau liée à travers les parois cellulaires. L'interprétation des courbes de sorption du milieu poreux, traduisant l'accroissement de la teneur en eau en

fonction de l'humidité relative, a conduit à distinguer différentes étapes dans le processus de fixation de l'humidité **[96]** :

- L'adsorption mono moléculaire :

Caractérisée par la fixation d'une couche de molécules d'eau sur la surface des pores.

- L'adsorption pluri moléculaire :

Caractérisée par la fixation de plusieurs couches de molécules d'eau sur la première couche adsorbée.

- Et enfin, lorsque les diamètres des pores sont suffisamment petits, se produit la condensation capillaire sur les ménisques formés par la jonction des couches pluri moléculaires.

III.4.8.2.Condensation :

Sous certaines conditions, l'eau vapeur contenue dans l'air présent dans le réseau poreux peut se condenser sous forme liquide. Elle est alors fixée par capillarité dans les pores dont le rayon le permet.

III.4.8.3.Capillarité :

L'eau piégée dans les pores circule sous l'effet de la température en suivant les lignes du champ de gradient de pression capillaire. L'eau qui se trouve dans les gros capillaires est transportée d'abord avant celle présente dans les plus petits.

L'écoulement capillaire est régi par une relation phénoménologique qui n'est autre que la loi de Darcy liant le flux liquide au gradient de pression par l'intermédiaire d'un coefficient appelé coefficient de perméabilité. La force motrice de cette migration est donc le gradient de pression capillaire, qui est la différence des pressions qui règnent à l'interface entre la vapeur d'eau et l'eau libre dans un pore **[97].**

III.4.9.Tension superficielle "σ"

A l'interface entre deux fluides non miscibles, les molécules possèdent une Energie différente de celle qu'elles ont en masse. Ceci se traduit par la formation d'un ménisque qui se comporte comme une membrane élastique. La tension de cette membrane, appelée tension superficielle (notée ζ), est caractéristique du couple de fluides considérées. Elle a la dimension d'une force par unité de longueur et elle est donc exprimée en N/m. **[90]**

Le tableau **(III.1)** donne la valeur de ζ à 20°C pour quelques couples de fluides.

Tableau.III.1. : Tensions superficielles pour Quelques interfaces **[90].**

Interface	σ[N/m]
Air-eau Huile-eau Air-huile Air mercure	0.072 0.048 0.024 0.480

Considérons l'équilibre mécanique de ce ménisque en prenant, le cas d'une interface eau/air :

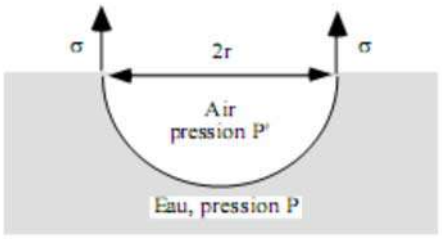


Figure.III.7.interface air-eau dans un pore **[90]**

L'action de la tension superficielle a pour effet de comprimer la phase air et l'équilibre peut donc s'écrire :

$$2\pi r\sigma = \pi r^2(\rho' - \rho) \qquad \textbf{(III.9)}$$

$$(\rho' - \rho) = \Delta\rho = \frac{2\sigma}{r}$$

III.5. La succion

La succion correspondant à l'énergie libre provoquée par les forces d'adhésion (absorption), des forces capillaires et des forces osmotiques, exprimée sous forme de pression soit en (m d'eau), soit en (Pa) **[98]** :

$$\Psi = -\frac{pc}{\rho lg} = -2\sigma\frac{cos\theta}{\rho lgr} \quad (m) \qquad \textbf{(III.10)}$$

III.6.Tortuosité et connectivité :

Dans le but de mieux appréhender les chemins d'écoulement, il convient de préciser les notions de tortuosité et connectivité : **[90]**.

La tortuosité "τ" du milieu caractérise les obstacles au cheminement du fluide dans la structure poreuse ; elle est définie comme un rapport de la distance effective du déplacement ″Le″ sur la distance parcourue par le fluide″, ou bien par le carré de ce rapport donnée par ″Quenard″ (1991).

$$\tau = \left(\frac{Le}{L}\right)^2 \quad \textbf{(III.11)}$$

Le : longueur effective du déplacement du fluide, c'est à dire la longueur moyenne des lignes de courant du fluide traversant l'échantillon.

L : longueur de l'échantillon poreux ou distance parcourue par le fluide, dans la direction de l'écoulement.

La connectivité « C » est un paramètre microscopique qui caractérise le degré avec lequel une structure est connectée. Elle se définit par la relation suivante :

$C = b - n + 1$ **(III.12)**

b nombre de branches (pores, bras, cavités),

n nombre de nœuds connectés aux différentes branches.

III.6.Mesure de la porosité :

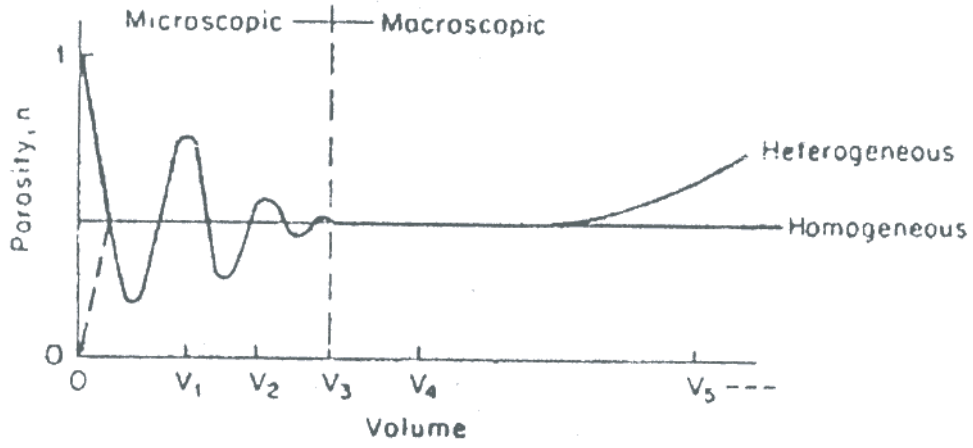


Figure III.8. Mesure de la porosité

Le volume du milieu poreux est plus grand que celui d'un pore; ainsi l'addition de plusieurs pores (échelle macroscopique VER) permet une mesure plus régulière et uniforme de la porosité du milieu poreux.

On rapporte dans le tableauIII.2, les porosités moyennes de certaines substances mesurées par **[99].** Ces mesures ont été élaborées par utilisation de plusieurs techniques.

Tableau III.2. Porosités de quelques matériaux, [100].

Matériau	Porosité
Sable	0.37 -0.50
Brique	0.12 -0..34
Terre (argile)	0.43 -054
Poudre d'ardoise noire	0.57 -0.66
Poudre de silice	0.37 -0.49
Grains de silice	0.65
Charbon	0.02 -0.12
Cuir	0.56 -0.59
Filtre de cigarettes	0.17 -0.49
Empilements de sphères	0.36 -0.43
Fibre de verre	0.88 -0.93
Fibre à tisser	0.68 - 0.76
Matériaux mousseux	0.98
Béton	0.02 -0.07

On dit souvent que la porosité est:

-faible si $\varepsilon < 5\%$.

-médiocre si $5\% < \varepsilon < 10\%$.

-moyenne si $10\% < \varepsilon < 20\%$.

-bonne si $20\% < \varepsilon < 30\%$.

-excellente si $\varepsilon > 30\%$.

Chapitre IV : Matériels et méthodes

IV.1.Introduction :

Ce travail s'inscrit dans un cadre général visant à améliorer nos connaissances sur le comportement des hydrocarbures lors d'un procédé de lavage avec eau des tensioactifs. En raison des lacunes encore existantes au niveau scientifique dans ce domaine, mais aussi pour des raisons économiques et environnementales liées au développement incessant de la consommation en hydrocarbures, notre étude s'est portée sur la décontamination de sols pollués par des hydrocarbures en utilisant des tensioactifs.

L'étude d'un système constitué par les trois composantes : Sol, hydrocarbure et tensioactif nécessite la connaissance préalable des propriétés physico-chimiques de chaque composant et des interactions chimiques entre eux, ainsi que les caractéristiques hydrodynamiques et le comportement de chaque composante lors du procédé de lavage. En effet, lors de l'organisation du présent travail tous ces points ont été pris en compte.

IV.2. Localisation et caractérisation physicochimique du sol :

Au cours de cette étude, nous avons utilisé trois sables :

sable provenant de Adrar, une localité à environ 1500Km d'Alger, sable de Ouargla est située à 820 km au Sud de la capitale, d'Alger, et sable de station d'exploitation des hydrocarbures a hadjret el noce situer a Ouargla . Le sol a été séché au soleil, il a été rincé abondamment avec de l'eau distillée et séché à 105 °C pendant 24 heures. Pour éliminer la fraction dont le diamètre est supérieur à 2 mm, le sol sec a été tamisé suivant la norme AFNOR X 31-101 **[101**, puis conservé à l'abri de la lumière.



FigureIV.1 : sable d'Adrar



Figure IV. 2:sable de station



Figure IV.3 : sable d'Ouargla

IV. 3. Détermination de la masse volumique absolue et de la porosité du sol :

La masse volumique absolue du sol a été déterminée par la méthode du pycnomètre, qui consiste à introduire une masse connue de sol m_s dans une éprouvette graduée, qui sera remplit par la suite avec de l'eau jusqu'à un certain volume. Le mélange est laissé au repos pendant une trentaine de minutes. La masse totale pesée est la somme de : la masse du solide, la masse de l'eau dans les pores et celles en excès. Et le volume total du solide immergé dans l'eau est la somme du volume occupé par le solide et celui occupé par l'eau dans les pores. La masse volumique du sol ρ_s est calculée par l'équation suivante.

$$\rho_s = \frac{m_s}{v_s} = \frac{m_s}{v_T - v_P} \qquad \textbf{(IV.1)}$$

Avec $v_P = \dfrac{m_T - m_S - m_{ex}}{\rho_{eau}}$ **(IV.2)**

Et $m_{ex} = v_{ex} \cdot \rho_{eau}$ **(IV.3)**

Avec m_T : masse totale du mélange (g)

m_S : masse du sol (g)

m_{ex} : masse d'eau en excès (g)

v_T : volume totale du solide immergé (cm^3)

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

v_{ex} : volume d'eau en excès (cm^3).

La porosité du sol est calculée à partir de l'expression suivante :

$$\varepsilon = \frac{v_p}{v_T} \qquad \textbf{(IV.4)}$$

IV. 3.1.Equivalent de sable :

Selon la norme [NFP18598**][102]**,la procédure de mesure de l'équivalent de sable est comme suit[**103]** :

On dispose de trois éprouvettes propres pour chaque sable, puis on prendra la moyenne des trois résultats obtenus;

- En versant une quantité de 120 g de sable, jusqu'au premier trait d'une éprouvette normalisée contenant une solution la vente, et on laisse à reposer 10 minutes.
- On bouche les éprouvettes et on les agite d'une manière automatique à l'aide d'une machine agitatrice pendant 30 secondes; On lave et on remplit les éprouvettes par la solution lavant jusqu'au trait supérieur, et les laisse à reposer 20 minutes en évitant toute vibration;
- On lit les hauteurs h_1 et h_2 puis à l'aide d'un piston on mesure h_2'.

$$ES = 100.\ (h_2'/h_1) \qquad \textbf{(IV.5)}$$

$$ESV = 100.\ (h_2'/h_1) \qquad \textbf{(IV.6)}$$

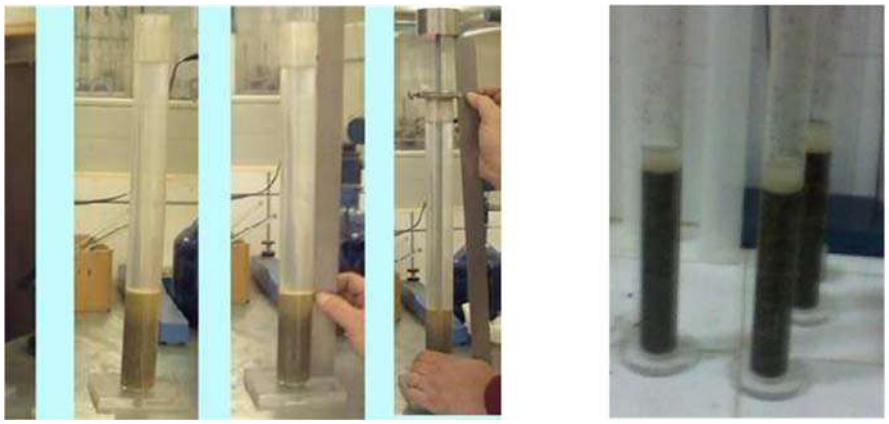


Figure IV.4 : Procédure de mesure de l'équivalent de sable

IV. 3.2.Granulométrie

L'analyse granulométrique a été réalisée conformément à la norme [NA2607]**[104]**où le Sable passant à travers une série de maille décroissante(**figure IV.5**) dont on pèse le refus de chaque tamis**[103]**.



Figure IV.5: série des tamis

On utilise une quantité de 1000g pour les Sable de concassage et 1400g pour le sable roulé. On trace les courbes granulométriques pour chaque sable, puis on tire les coefficients suivants:

Le coefficient d'uniformité C_u.

Le coefficient de courbure C_c.

Le module de finesse Mf.

A partir du module de finesse de chaque type de sable, on fait la correction du sable ayant le module de finesse le plus bas.

IV.4 .Propriétés des produits utilisés :

IV.4.1 Produits utilisés :

- **Les tensioactifs :**

Cette étude est réalisée avec deux types de tensioactifs anioniques : le dodecyl de sodium (S.D.S) et le dodecyl benzène sulfonâtes de sodium (SDBS).

- **Le dodecyl sulfate de sodium (SDS) :**

Le dodecyl sulfate de sodium (SDS), communément appelé lauryl sulfate de sodium, est un sel de sodium d'ester sulfurique et d'alcool l'aurique. La formule chimique de SDS est :

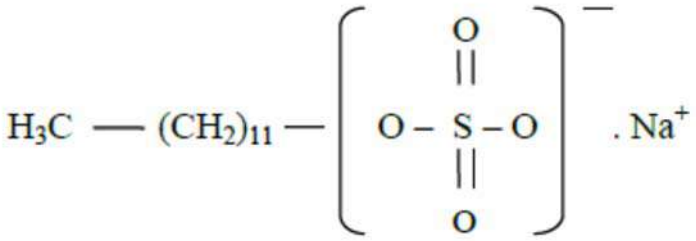


Figure IV.6. Formule semi développée d'une molécule de SDS

Tableau IV.1: Propriétés du sulfate dodecyl de sodium

Formule brute	$C_{12}H_{25}NaO_4S$
Masse molaire	288,379 ± 0,018 g/mol
Masse volumique	1,01 $g \cdot cm^{-3}$
Aspect physique et couleur	Solide blanc
Solubilité dans l'eau	100 $g \cdot l^{-1}$

- **Le dodecyl benzène sulfonate de sodium (SDBS) :**

Le dodecyl benzène sulfonate de sodium (SDBS) est la matière première pour la fabrication de quelques détergents, sa formule chimique est :

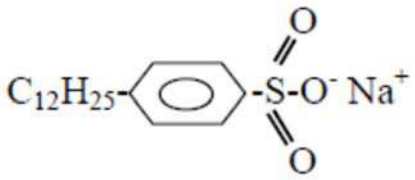


Figure IV.7. Formule semi développée d'une molécule de SDS

Tableau IV.2: Propriétés du **Le dodecyl benzène sulfonate de sodium (SDBS)**

Molecular formula	$C_{18}H_{29}NaO_3S$
Masse molaire	348.48 g mol^{-1}
Solubilité in water	20%
Aspect physique et couleur	jaune pale
Pureté	90%
Molecular formula	$C_{18}H_{29}NaO_3S$
Molar mass	348.48 g mol^{-1}

- **l'eau distillée :**

Possède les propriétés physico-chimiques suivant :

- PH : 6.3 – 7.
- Conductivité électrique : 2.73 µ S/cm.
- Viscosité dynamique : 0.892 mPa.s.

- **Autres produits :**

En plus des hydrocarbures et des tensioactifs, nous avons utilisé les produits suivant :

- **Pétrole :**

Tableau.IV.3 : densité, indice de réfraction, le point et les teneurs en familles d'hydrocarbures de la pétrolière.

PA / Coupe	d^{4}_{20}	n_D^{20}	Pa (°C)	Xar %	XpF%	Xnp %
Coupe pétrolière	0.7892	1.4686	31	63.01	35.82	1.17

- **Dichromate de potassium :**

Tableau IV.4 : Propriétés du Le Dichromate de potassium

Masse molaire	294,185 g/mol
Densité	2,68 g/cm³
Solubilité	
Point de fusion	398 °C
Point d'ébullition	500 °C



FigureIV.8 Le Dichromate de potassium

Tableau IV.5 : Propriétés du **S**ulfatede fer (II) et d'ammonium hexahydraté : sel de mohr:

Formule	$Fe(SO_4)_2(NH_4)_2.6H_2O$
Masse molaire	392,139 g/mol
Solubilité Eau	269 g/L (20°C)

Tableau IV.6 : Propriétés de l'Acide sulfurique

Formule brute	H_2SO_4
Masse molaire	98,078 ± 0,006 g/mol
Masse volumique	1,8302 $g \cdot cm^{-3}$
Diamètre moléculaire	0,487 nm

Tableau IV.7: Propriétés du Sulfat d'argent

Formule brute	Ag_2SO_4
Masse molaire[1]	311,799 ± 0,007 g/mol
Masse volumique	5,45 $g \cdot cm^{-3}$

TableauIV.8: Propriétés du Sulfat de mercure

Formule brute	$HgSO_4$
Masse molaire	296,65 ± 0,03 g/mol
Masse volumique	6,47 g·cm^{-3}

Tableau IV.9 Propriétés de l'Acide phosphorique

Formule brute	H_3PO_4
Masse molaire	97,9952 ± 0,0014 g/mol
Masse volumique	1,834 g·cm^{-3} à 18 °C
Viscosité dynamique	3,86 mPa·s (solution à 40 %, 20 °C

V.5.Etude Expérimentale en Système Dynamique :

II.5.1.:Le dispositif expérimental :

Le dispositif expérimental utilisé dans cette étude est présenté sur les figures **(IV.9 ;IV.10).** Il comporte deux parties essentielles La première constitue :



Figure IV.9. La pampe



FigureIV.10. La colonne de sol

La colonne de sol figure **(IV.10),** constituée d'un cylindre en verre Pyrex (diamètre intérieur de **2,5** cm et **15** cm de hauteur). Des grilles métalliques inoxydables perforées de diamètre très faible sont placées à chaque extrémité de la colonne en permettant ainsi une distribution uniforme de la solution dans le lit et d'éviter l'entraînement des particules hors du lit. L'entrée et la sortie de la colonne, sont des cylindres à extrémité rétrécie en verre pyrex, reliée à la colonne par des brides métalliques séparées entre elle par des joints en téflon .

IV.6.1.Conductivité hydraulique et perméabilité :

Une colonne de sol généralement assimilée à un milieu poreux non consolidé est souvent caractérisée par des grandeurs géométriques à savoir : la porosité, la conductivité hydraulique et la perméabilité. Sachant que l'écoulement d'un liquide dans une colonne remplie dépend fortement de la porosité du lit traversé, tous les essais doivent être effectués avec la même porosité. La porosité du lit dans la colonne est calculée à partir de l'expression suivante :

$$\varepsilon = 1 - (m / \rho_s.L.\Phi) \qquad \textbf{(IV.7)}$$

Avec : m : masse du sol dans la colonne (g) ;

Φ : section de la colonne (m^2) ;

ρ_s : masse volumique du sol ($kg.m^{-3}$).

La conductivité hydraulique K_H de la colonne saturée en eau a été déterminée à partir de la mesure du gradient de pression ΔP entre les deux extrémités de la colonne, lors de l'écoulement permanent avec un débit d'eau imposé à l'entrée de la colonne. Des essais menés sur l'écoulement de l'eau et de solutions tensioactives à travers une colonne remplie avec des sols différents, contaminés ou non par des hydrocarbures, ont montré que la colonne obéie toujours au modèle de darcy indépendamment du débit et de l'âge de la contamination. La loi de Darcy est donné par :

$$Q = K_H.\Phi\frac{\Delta P}{L} \qquad \textbf{(IV.8)}$$

Avec Q : débit d'écoulement, exprimé en $m^3.s^{-1}$;

K_H : conductivité hydraulique du milieu poreux ($m^2.s^{-1}$) ;

$\frac{\Delta P}{L}$: Perte de charge linéaire ($Pa.m^{-1}$).

Aussi, la perméabilité intrinsèque du milieu poreux peut être déduite de l'équation suivante **[105]**.

$$K = \frac{k.\rho.g}{\mu} \qquad \textbf{(IV.9)}$$

Avec : k : perméabilité intrinsèque du milieu poreux (m^2) ;

ρ : masse volumique du liquide ($kg.m^{-3}$) ;

g: accélération gravitationnelle ($m.s^{-2}$) ;

μ : viscosité dynamique du fluide ($kg.m.s^{-1}$).

IV.6.2.Dépollutions :

IV.6.2.1 .Lavage en colonne d'un sol pollué par le pétrole :

L'objectif de cette manipe est de voir l'effet de l'eau, les solutions tensioactifs et des solutions tensioactifs plus alcool et même la nature (la structure) de tensioactifs et la nature de sablesur le taux de dépollution. Dans cette expérience on a choisi de contaminé 1Kg de chaque sable avec 25g de pétrole pour des périodes d'une semaine, quinze jours et un mois afin de voir l'effet de l'âge de contamination sur la procédure de dépollution par l'eau distillé puis par des solutions tensioactifs et tensioactifs plus un Co-tensioactifs.Pour le lavage avec l'eau distillé en prend des échantillons en fonction de temps entre 30min a trios heures.et pour les autres solutions la procédures dure 1 heur et la prise des échantillons pour chaque 15 min afin de quantifier le taux de dépollution a l'aide de la méthode de dosage DCO afin de voir la cinétique de désorption en fonction de temps cette méthode a été faite pour une dilution de 1/100.

Afin de connaitre les quantités de pétroles récupères (DCO) on doit éliminer les DCO de sable et la solution tensioactif et tensioactif plus Co-tensioactif récupères avec le pétrole. pour cette raison on déterminer les DCO de sable et la solution tensioactif et tensioactif plus co-tensioactif sans présence de pétrole c.a. d dans la colonne on met une quantité de sable sans pétrole et on fait le lavage ensuite déterminer le DCO.

Pour cette étude on a choisi une solution de tensioactifsde [6] g/l, et les mêmes concentrations pour les solutions tensioactives plus Co-tensioactives en présence de 10 ml de pentanol.

IV .6.2.2 Détermination de la demande chimique en oxygène :

❖ **Principe de la mesure de la DCO :**

Pour estimer la quantité d'oxygènenécessaireà un échantillon donne pour être oxyde, la méthodenormalisée prévoit l'adjonction de dichromate de potassium pour permettre l'oxydation de toutes les matières organiques ou minérales susceptibles de l'être. Cette recation s'effectue en milieu acide et le mélange estporte àébullition en présence d'un catalyseur (AgSO4). A l'issue de cette réaction, il suffit de titrer ledichromate restant en solution et d'estimer, par différence, la quantité d'oxygènedemandée par la reaction.Ce titrage est réalise en réduisant le dichromate restant par une solution de sel de Mohr [FeSO4, (NH4)2SO4, 6H2O]. La ferroine, indicateur colore, vire du bleu au rouge lorsque cette reaction est complète.

- **Procédure**

Dans des tubes destiné pour la mesure de DCO on met 10ml d'échantillon diluée de 1/100 dans un mélange 0,2g d'$HgSO_4$ +15ml d'acide sulfurique concentré(5,4 g d' Ag_2SO_4) +5ml $K_2Cr_2O_7$(0,25N ou 0,0477M)puis les chauffer a une température de 150C pendant 2 heurs, ET apres chaffage on ajoute un volume de 40 ml d4eau distill2 et on les laisse refroidir pour le dosage avec le sel de Mohr on ajoutant l'indicateur coloré le feroine et détermine le DCO a partir de la relation :

$$\mathbf{DCO}=\frac{(\mathbf{Vblan}-\mathbf{Vsel})*\boldsymbol{N}*\mathbf{8000}}{\boldsymbol{Vech}} \qquad \textbf{(IV.10)}$$

Connecter le flacon ou le tube un réfrigérante et lesser pendant 2heurs à150c en suite diluer le contenant à un volume double (du volume initial et laisser refroidir ; apré on a ajoute 2gouttes de La ferroine.afin on a faire le titrage l'excès de $K_2Cr_2O_7$ avec le sel de mohr jusqu'à changement de couleur du bleu verdâtre jusqu'à marron rougeâtre noter le volume du sel de mohr un blanc est effecteur en utilisant l'eau distillée.

Apres détermination de la DCO on détermine la masse de pétrole récupéré a l'aide de la courbe d'étalonnage m_{Petrol} en en fonction de DCO et pour plus de détails sur la méthode DCO voir ANNEXE.

Chapitre V : Résultat et discussion

V.1. Distribution granulométrique du sol :

L'analyse granulométrique du sol a été effectuée par tamisage. Bien que cette méthode soit l'une des plus anciennes, c'est aussi l'une des méthodes les plus utilisées. Cette méthode nous a permet de séparer les particules en catégories ou classes selon leur grosseur, sans tenir compte de leurs autres propriétés à savoir densité, forme, propriétés de surface, etc.

La moyenne de deux essais de tamisage réalisés sur un échantillon de **1 kg** de sol sec est représentée sur les **figures (V.1, V.2.V.3)**

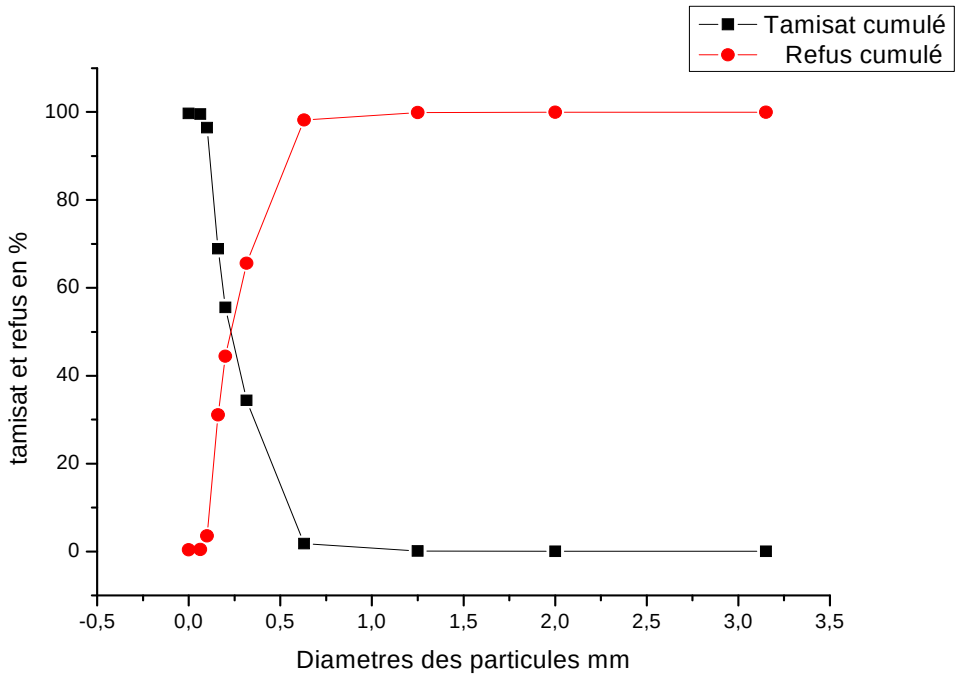


Figure V.1.Tamisat et refus de sable de station

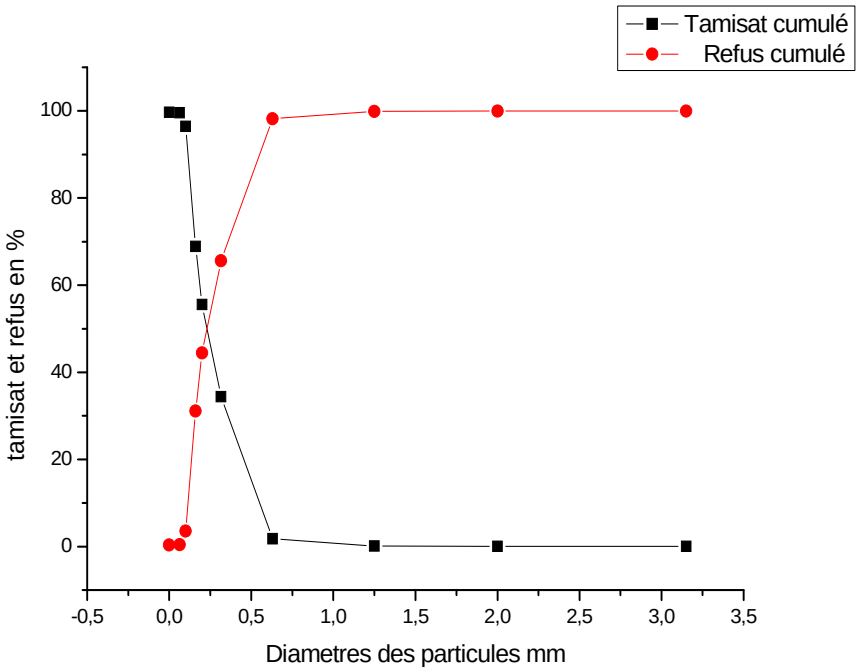


Figure V.2.Tamisat et refus de sable d'Adrar

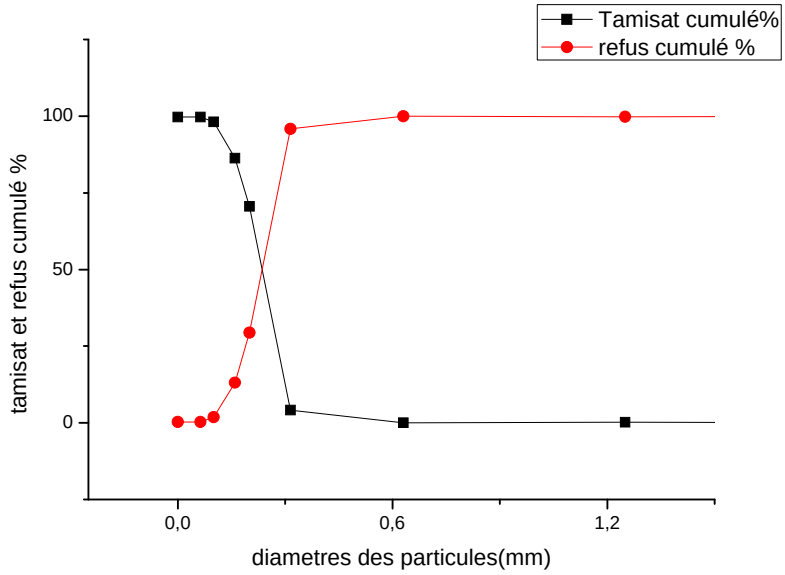


Figure V.3.Tamisat et refus de sable d'Ouargla

Le refus et le cumulé de tamisât exprimés en pourcentage massique sont reportés avec le diamètre de particules (d_i). Le diamètre moyen d_p des particules de sol correspondant au $d_{50\%}$ est déterminé à partir de la courbe de distribution granulométrique.

V.2. Détermination de la masse volumique du sol et la porosité :

La masse volumique absolue du sol a été déterminée par la méthode du pycnomètre, qui consiste à introduire une masse connue de sol m_s dans une éprouvette graduée, qui sera remplit par la suite avec de l'eau jusqu'à un certain volume. Le mélange est laissé au repos pendant une trentaine de minutes. La masse totale pesée est la somme de : la masse du solide, la masse de l'eau dans les pores et celles en excès. Et le volume total du solide immergé dans l'eau est la somme du volume occupé par le solide et celui occupé par l'eau dans les pores.
Le tableau représente les résultats de la masse volumique absolue et la porosité :

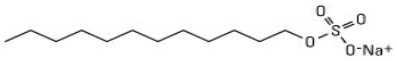
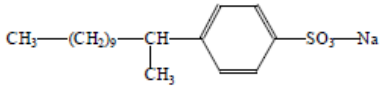
Tableau V.1 : les valeurs de la masse volumique absolue et la porosité.

	Station	Adrar	Ouargla
ρ_s (g /cm^3)	2,64	2,667	2,5
ε_s (%)	65	65	0.696
ε (%)	0, 35	0 ,35	0 ,304

V. 3.Caractérisation des tensioactifs :

Dans un milieu aqueux, les monomères tensioactifs commencer à assembler entre eux pour former des agrégats appelés micelles et la concentration au-dessus de laquelle cela se produit est connu sous le nom de concentration micellaire critique (CMC). Selon la figure 1, les valeurs de CMC ont été déterminées par l'intersection de deux segments linéaires sur un tracé de la tension superficielle en fonction du logarithme de la concentration en agent tensio-actif. Valeurs CMC de deux agents de surface sont présentées dans le tableau 1. Les valeurs expérimentales de CMC SDS et SDBS sont proches de ceux rapportés par la littérature ; **[106].** Lorsque la CMC de SDS est plus grande que celle de SDBS.sa peut-être en raison de sa longueur de chaîne élevée par rapport à celle de SDS.

Tableau V.2. Caractéristiques des agents tensioactifs choisis

Tensioactif	Formule chimique	Structure	M(g/mol)	CMC (g/l) $\times 10^{-3}$	CMC* (g/l) $\times 10^{-3}$
SDS	$C_{12}H_{25}SO_4Na$		288.38	1620	1586
SDBS	$C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$		348.5	794.3	963.2

CMC *: la concentration micellaire critique signalée par **Baowei Zhao et al , [106] .**

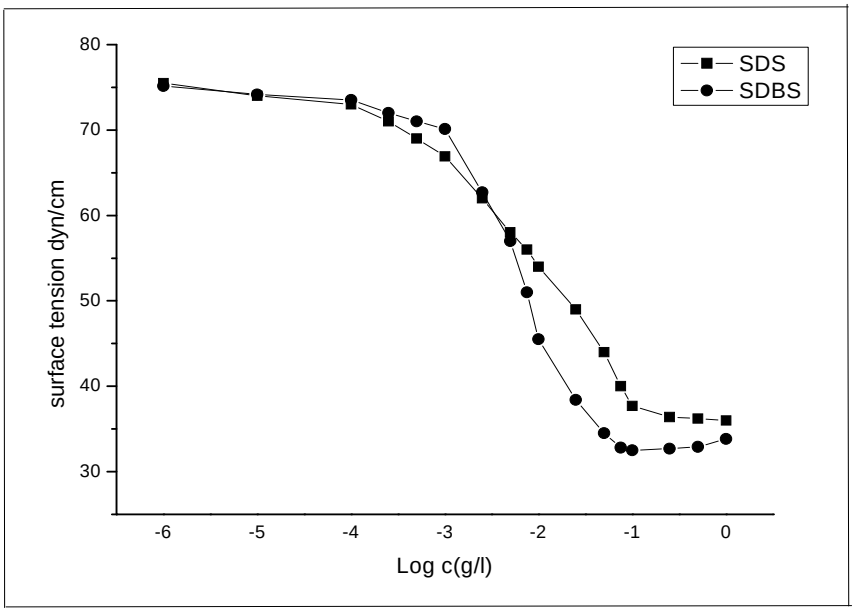


Figure V.4 : Évolution de la tension de surface par rapport à la concentration totale en tensioactif (C)

V. 4. CARACTERISATION DE LA COLONNE DE TRAITEMENT EN CONTINUE

V.4.1. Perte de charge dans la colonne :

La perméabilité de la colonne de sol a été déterminée par le suivi du gradient de pression, selon le principe de Darcy. En effet, nous avons déterminé la différence de pression entre l'entrée et la sortie du réacteur en fonction de la vitesse d'écoulement en faisant varier le débit d'entrée. Le montage utilisé dans cette étude ressemble au dispositif expérimental illustré sur la **figure (V.5).**

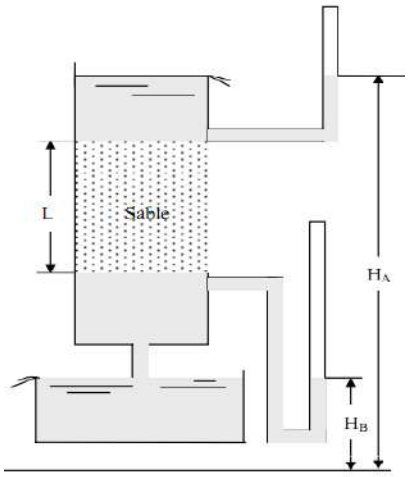


Figure V.5 : Dispositif de mesure de la charge hydraulique

L'évolution de la perte de charge dans les trois milieux poreux a été mise en évidence par le tracé les débits(Q) en fonction de la perte de charge hydraulique linéaire (Δp/L) qui donne une bonne linéarité avec un des coefficients de régressions allant de 0 ,9737 a 0,9926 . Les résultats obtenus pour les différents débits sont illustrés sur les **figures (V6, V7, V8)** présentée ci-après.

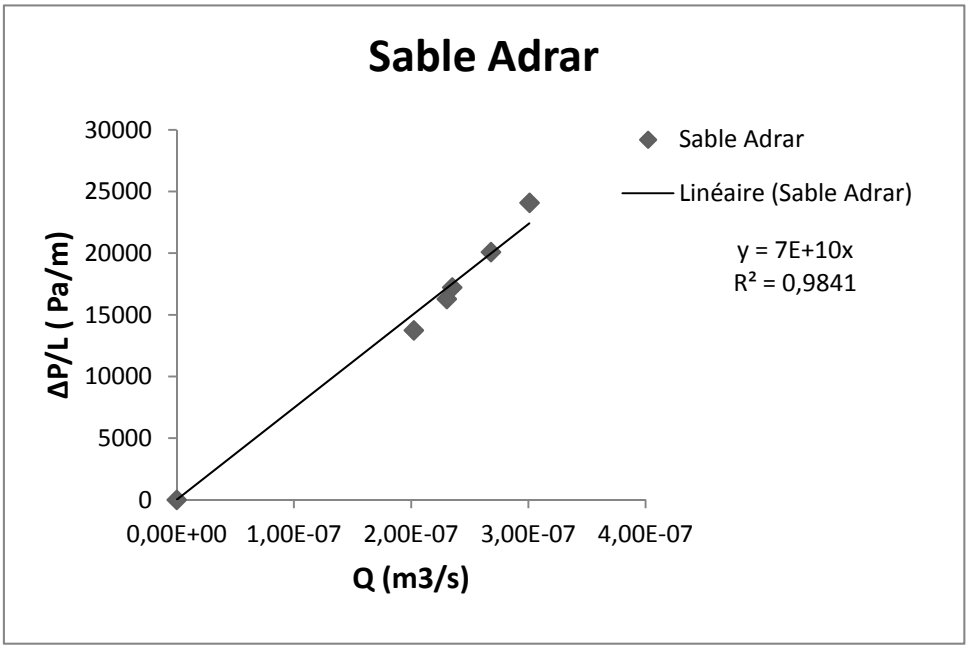


Figure V.6: Evolution du gradient pression en fonction De débit d'écoulement

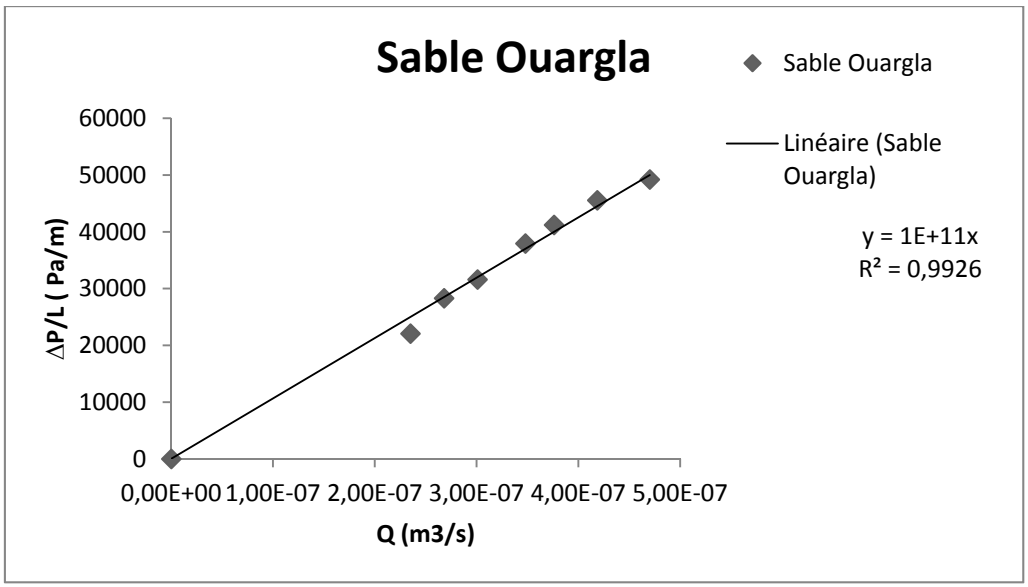


Figure V.7 Evolution du gradient pression en fonction de débit d'écoulement

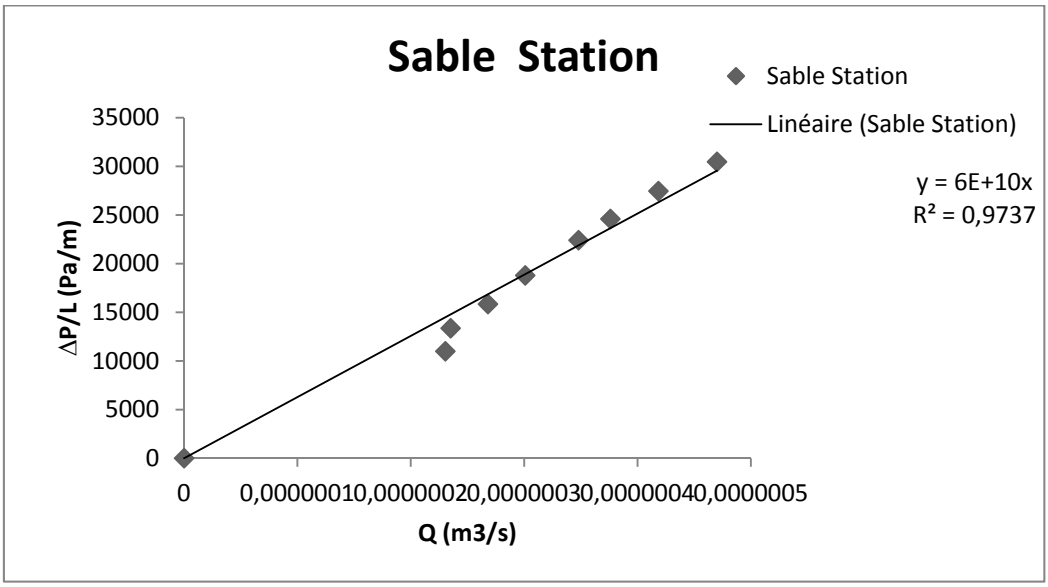


Figure V.8 : Evolution du gradient pression en fonction de débit d'écoulement

Les figures montre bien une proportionnalité linéaire entre la perte de charge et le debit. Les équations déduite par régression linéaire de ces courbes avec un coefficient de régression R_1^2=0,984, R_2^2= 0,922, R_3^2 = 0 ,973 sont les suivante :

$$\frac{\Delta P}{L} = 7 .10^{10} \ Q \qquad \textbf{(V.1)}$$

$$\frac{\Delta P}{L} = 1.10^{11}\ Q \quad \textbf{(V.2)}$$

$$\frac{\Delta P}{L} = 6.10^{10}\ Q \quad \textbf{(V.3)}$$

Ainsi, l'écoulement du fluide dans la colonne suit la loi de Darcy, donnée ci-après :

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{K_H}{\rho g}.Q \quad \textbf{(V.4)}$$

Avec Q: débit (ml/s) ;

ΔP : différence de pression hydrostatique (Pa) ;

L : longueur de la colonne (m) ;

K_H : conductivité hydraulique du milieu poreux exprimé en (m/s).

V.4.2.Détermination des propriétés hydrodynamiques :

Dans le domaine de la remédiation des sols pollués, l'efficacité de l'extraction des contaminants dépend fortement des propriétés hydrodynamiques du milieu **[107-110].** En effet, dans des milieux poreux de perméabilités élevées, les rendements sont toujours plus élevés **[111]**.

La conductivité hydraulique $\mathbf{K_H}$, appelée aussi coefficient de perméabilité, est un coefficient dépendant des propriétés du milieu poreux où l'écoulement a lieu. Ce coefficient est lié à la perméabilité intrinsèque du milieu notée **k** par la relation suivante :

$$K_H = \frac{k.\rho.g}{\mu} \quad \textbf{(V.5)}$$

Avec k : perméabilité intrinsèque du milieu poreux (m^2) ;

ρ : masse volumique du fluide (kg/m^3) ;

g : accélération de la pesanteur (m/s^2) ;

μ : viscosité dynamique du fluide (Pa.s).

Les valeurs de la conductivité hydraulique K_H ainsi que la perméabilité du lit de particules sont données ci-après.

Tableaux V.3.Les valeurs de la conductivité hydraulique K_H

Sable	Adrar	station	Ouargla
K_H	$7{,}00893*10^{-15} m.s^{-1}$	$8{,}17708*10^{-15} m.s^{-1}$	$4{,}90625*10^{-15} m.s^{-1}$
K	$6{,}99494*10^{-12} m^2$	$8{,}16076*10^{-12} m^2$	$4{,}89646*10^{-12} m^2$

On comparaison des conductivités hydraulique et la perméabilité des sables utiliser pour cette étude le sable de Ouargla possède la perméabilité la plus faible qui signifier un taux de dépollution le plus faibles au contraire des cas de station et de Adrar. Ainsi, les lits de particules que nous allons étudier sont caractérisé par une très faible perméabilité, ce qui peut influencer négativement la qualité du traitement **[112].** Dans ce contexte, **[113]**. **[114]** et **[115]** affirment que l'utilisation des tensioactifs se présente comme moyen très avantageux pour soulever ce problème. Toutefois, les surfactants avec leur tendance amphiphile peuvent provoquer, selon le milieu, une considérable réduction de perméabilité **[116 ; 117]**. Selon les littératures [**118 ; 119]**, ce comportement est généralement rencontré pour des tensioactifs chargés (anioniques et cationiques).

V.4. 3.Détermination du nombre de Reynolds :

Selon la littérature, la loi de Darcy est valable seulement pour le régime d'écoulement laminaire correspondant à des nombres de Reynolds faibles. En effet, dans ce cas, les gradients de pression sont proportionnels aux vitesses d'écoulement pour chacun des pores du milieu poreux. Le nombre de Reynolds est donné par la relation suivante :

$$Re = \frac{d_p . U . \rho}{\mu} \qquad \textbf{(V.6)}$$

Où d_p représente le diamètre moyen des particules ($d_{p\,Adrar}$ = 0.2313 mm,

$d_{pStation}$ = 0.3332 mm, $d_{p\,Ouargla}$ = 0.2327 mm)

$\boldsymbol{\mu}$ =1,002.10^{-3} Pa.s (à 20°C)

ρ = 1000 kg.m^{-3}

g = 9,81 kg.m s^{-2}

Tableau V.4: Valeurs du nombre de Reynolds obtenues pour différents débits sable Adrar, station, Ouargla.

sable Adrar			sable station			sable Ouargla		
Q ($mL.min^{-1}$)	**U [$m.s^{-1}$]**	**Re**	**Q ($mL.min^{-1}$)**	**U [$m.s^{-1}$]**	**Re**	**Q($mL.min^{-1}$)**	**U [$m.s^{-1}$]**	**Re**
18,05	$1,5329.10^{-4}$	0,00496	28,2	$2,394.10^{-4}$	**Re**	**Q($mL.min^{-1}$)**	**U [$m.s^{-1}$]**	**Re**
16,08	$1,36561\ 10^{-4}$	0,00442	22,56	$2,132.10^{-4}$	0,07 952	28,2	$2,3949\ 10^{-4}$	0,05 562
14,1	$1,19745\ 10^{-4}$	0,00387	20,87	$1,916.10^{-4}$	0,07 078	22,56	$2,13163\ 10^{-4}$	0,04 95
13,82	$1,17367\ 10^{-4}$	0,0038	18,05	$1,772.10^{-4}$	0,06 362	20,87	1,91592	0,04 449
12,13	$1,03015\ 10^{-4}$	0,00333	16,08	$1,53291\ 10^{-4}$	0,05 885	18,05	$1,7724\ 10^{-4}$	0,04 116
10,16	$8,62845\ 10^{-5}$	0,00279	14,1	$1,36561\ 10^{-4}$	0,05 09	16,08	$1,53291\ 10^{-4}$	0,03 56
7,9	$6,70913\ 10^{-5}$	0,00217	12,13	$1,19745\ 10^{-4}$	0,04 534	14,1	$1,36561\ 10^{-4}$	0,03 171
.	.	.	10,16	$1,17367\ 10^{-4}$	0,03 976	12,13	$1,19745\ 10^{-4}$	0,02 781
.	.	.	7,9	$1,030151\ 0^{-4}$	0,03 897	10,16	$1,17367\ 10^{-4}$	0,02 726
.	.	.	.	.	0,03 42	7,9	$1,03015\ 10^{-4}$	0,02 392

Selon le Tableau **V.4**, le régime d'écoulement dans la colonne de sol pour les trois débits étudiés est pratiquement laminaire (Re << 10) . En général les valeurs de perméabilité aux fluides, diminuent toujours entre le début et l'arrêt des procédés de lavage des sols. Ceci est probablement dû au phénomène de colmatage, qui s'intensifie avec l'avancement du procédé. Pour éviter et/ou diminuer l'intensité de ce phénomène, des vitesses de percolation très faibles sont souvent préconisées.

V.5.Lavage en Colonne d'un Sol Contamine par le Pétrole :

Dans cette partie, nous exploitons le procédé de lavage en continu d'un sol pollué par le Pétrole en utilisant des tensioactifs anioniques. Le lavage est mené avec un débit de 21,15mL/min sur des contaminations âgées d'une semaine, deux semaines et un mois et de rapport de contamination 25 g de pétrole dans 1 kg de sable (0,025%). La durée du traitement est de trois heures pour l'eau distillé et une heure et demi pour la solution tensioactif et de

solution tensioactif plus alcool. Les principaux résultats sont illustré dans les figures (**V.9, V10, V11, V12, V13, V14**)

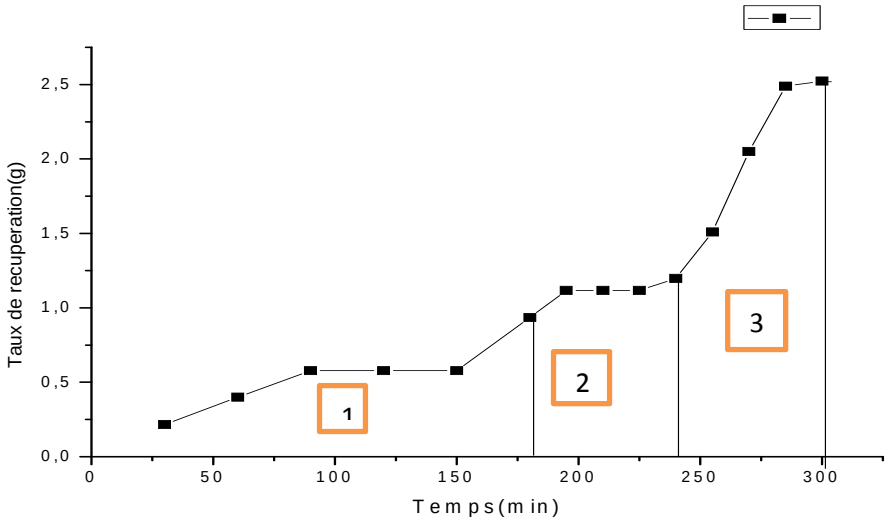


FIGURE V.9. Evolution de taux de dépollution en fonction de temps pour le sable d'Adrar contaminé pendant 30 jour en présence de **SDBS** et **CTA** : **1** lavage avec l'eau distillé,**2** lavage avec **TA**,**3** lavage avec **TA+CTA**

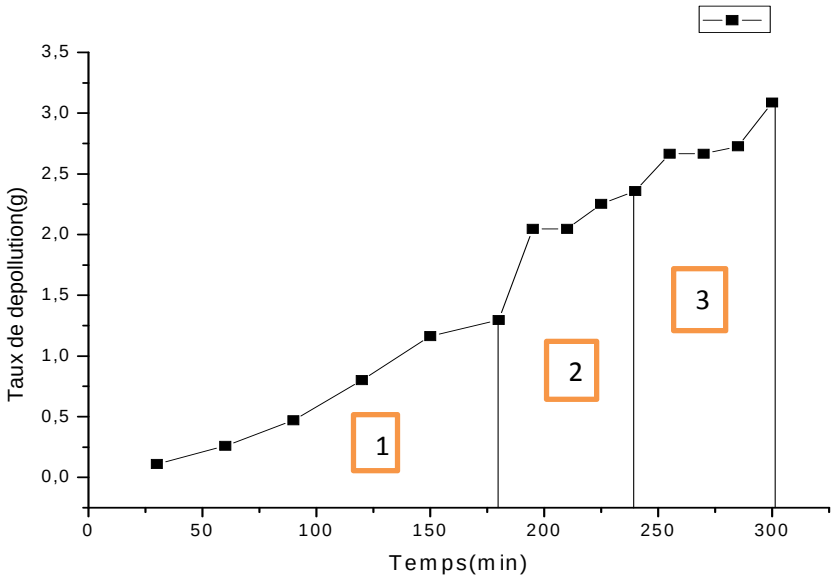


FIGURE V.10. Evolution de taux de dépollution en fonction de temps pour le sable d'Adrar contaminé pendant 30 jour en présence de **SDS** et **CTA** : **1** lavage avec l'eau distillé, **2** lavage avec **TA**, **3** lavage avec **TA+CTA**

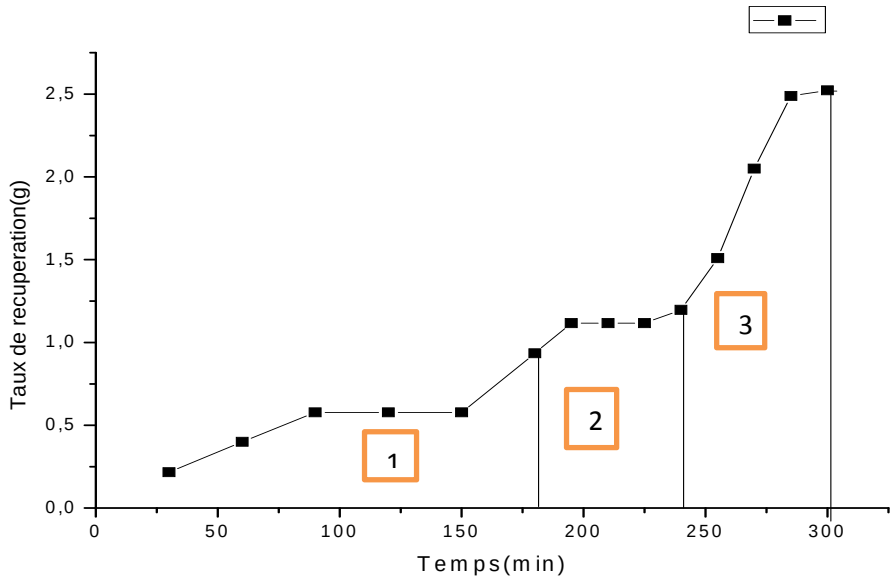


FIGURE V.11 : Evolution de taux de dépollution en fonction de temps pour le sable d'Ouargla contaminé pendant 30 jour en présence de SDBS et CTA : **1** lavage avec l'eau distillé, **2** lavage avec TA, **3** lavage avec TA+CTA

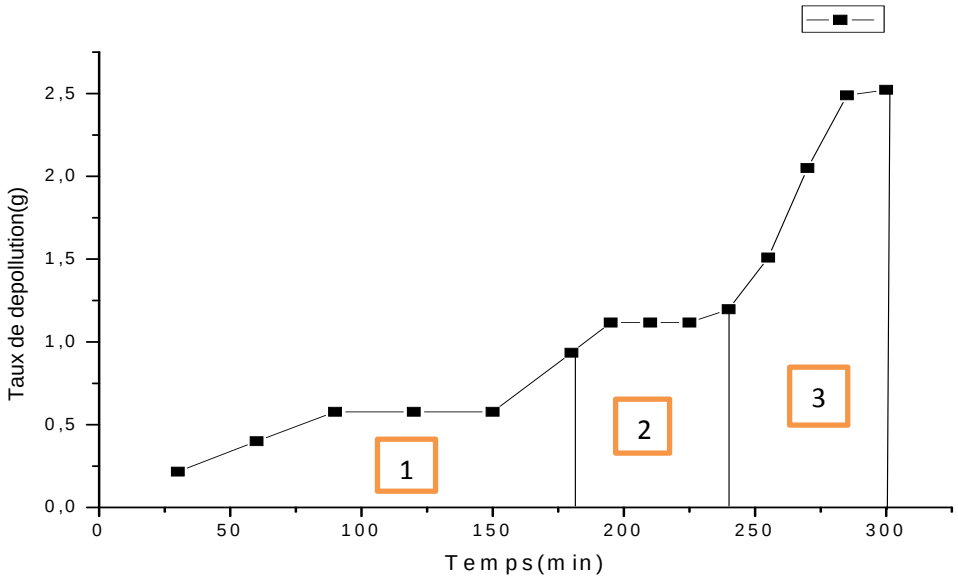


FIGURE V.12 : Evolution de taux de dépollution en fonction de temps pour le sable d'Ouargla contaminé pendant 30 jour en présence de **SDS** et **CTA** : **1** lavage avec l'eau distillé, **2** lavage avec **TA**, **3** lavage avec **TA+CTA**

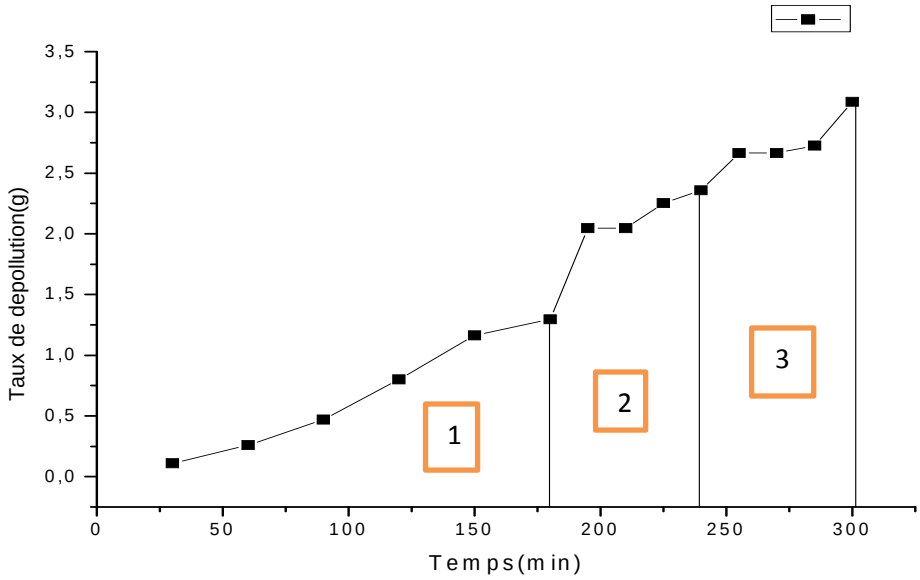


FIGURE V.13: Evolution de taux de dépollution en fonction de temps pour le sable de Station contaminé pendant 30 jour en présence de **SDS** et **CTA** : **1** lavage avec l'eau distillé,**2** lavage avec **TA,3** lavage avec **TA+CTA**

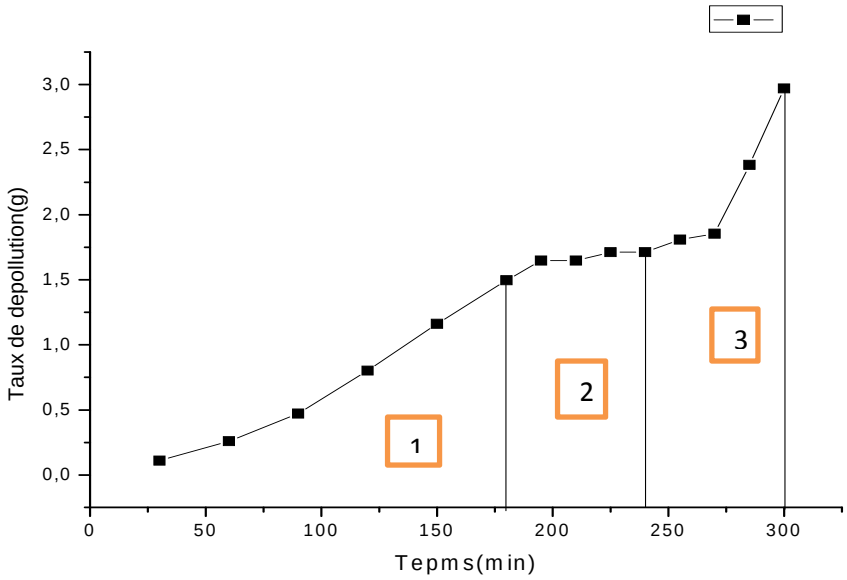


Figure V.14 : Evolution de taux de dépollution en fonction de temps pour le sable de Station contaminé pendant 30 jour en présence de **SDBS** et **CTA** : **1** lavage avec l'eau distillé, **2** lavage avec **TA**, **3** lavage avec **TA+CTA**

D'après les figures (on constate que l'eau distillé a une limite de dépollution pour différents sables sa peut être due aux nombre capillaires élevé responsable de résistance à l'écoulement, D'après **[119]** le déplacement de pétrole nécessite une tension interfacial plus basse pour cette raison on continue les dépollutions avec des solutions de TA de TA +CTA pour abaisser la tension interfaciale et parfois l'ajout de l'alcool forme ce qu'on appelle les microémulsions qui abaisse la tension interfacial de l'ordre de 10^{-4} dyne/cm.

Nombre capillaires :

$$Ca = \frac{v\mu}{\sigma} \qquad \textbf{(V.7)}$$

- **v** : vitesse (m/s).
- **μ** : viscosité dynamique ($p_{a.S}$).
- **σ** : tension superficielle ou interfacial (N/m).

V.5.1. Effet de l'âge de la pollution :

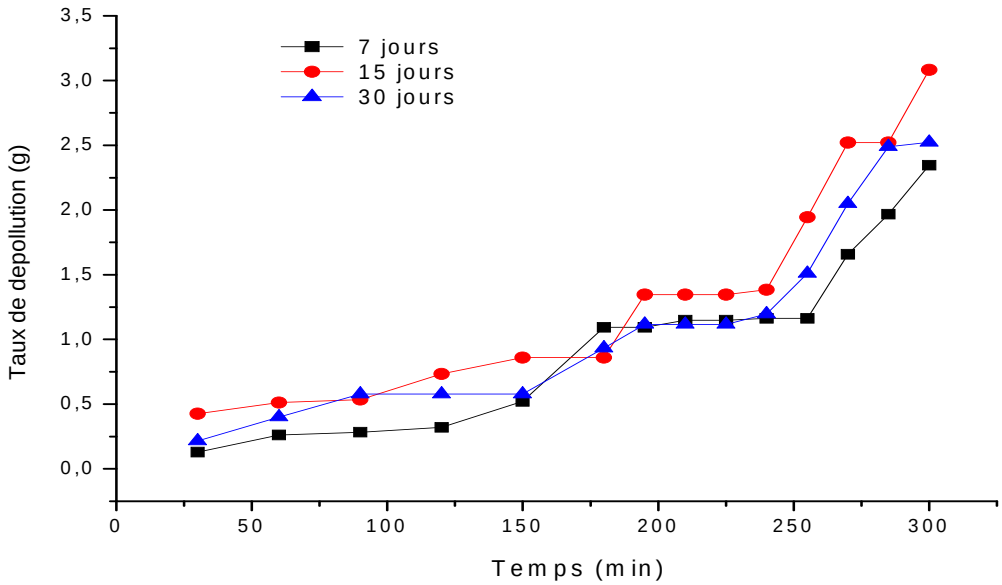


Figure V.15 : Le taux de récupération de pétrole, sable d'Ouargla, lavage avec(SDBS)

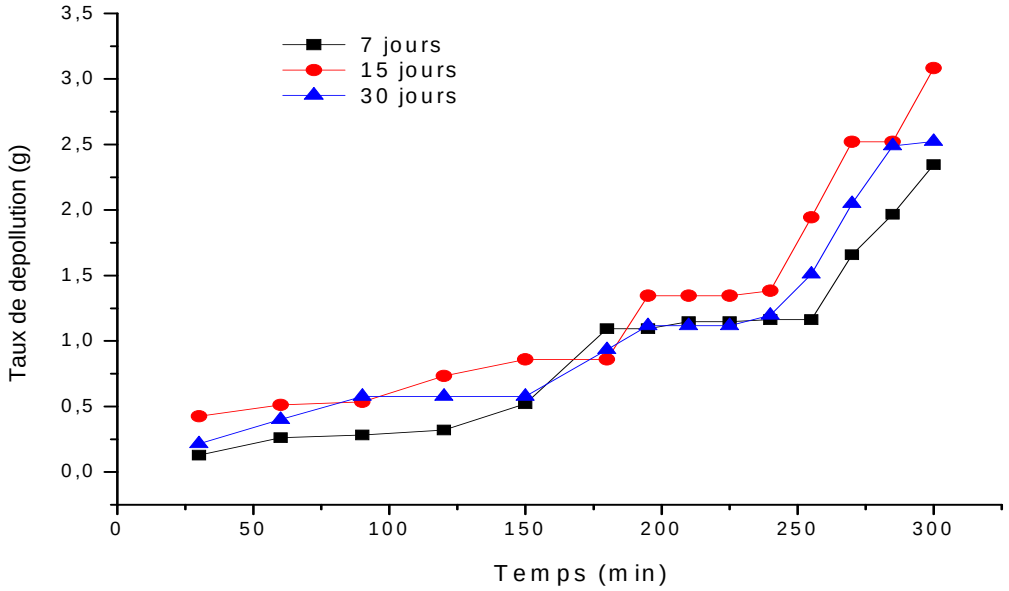


Figure V.16: Le taux de récupération de pétrole, sable d'Ouargla, lavage avec (SDS)

D'après les résultats montré sur les figures précédents on constate que l'âge de contamination n'a pas d'effet important sur le taux de dépollution, donc les seules paramètres qui influents sur la dépollution sont la porosité, la perméabilité et la natures des tensioactifs.

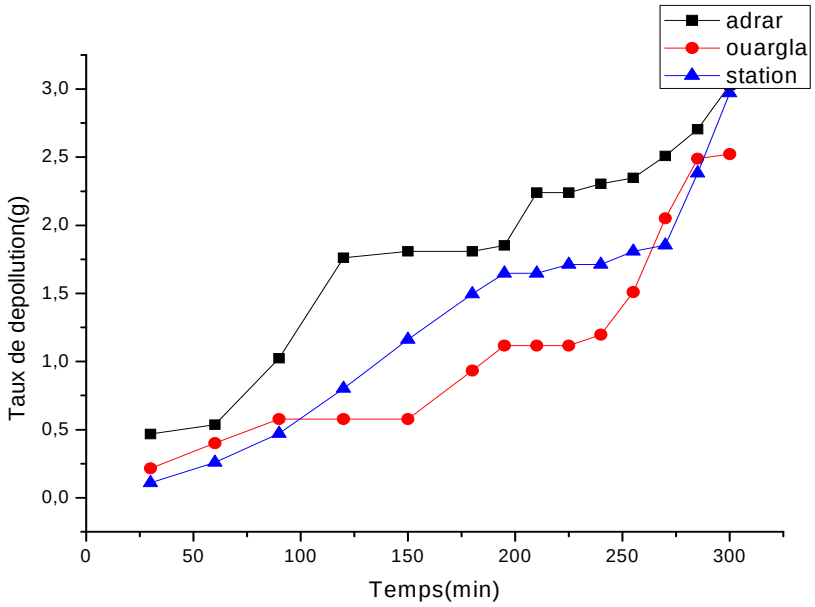


Figure V.17: Le taux de récupération de pétrole, sable d'Adrar, Ouargla, station contaminé pendant 07 jours, lavage avec(SDBS)

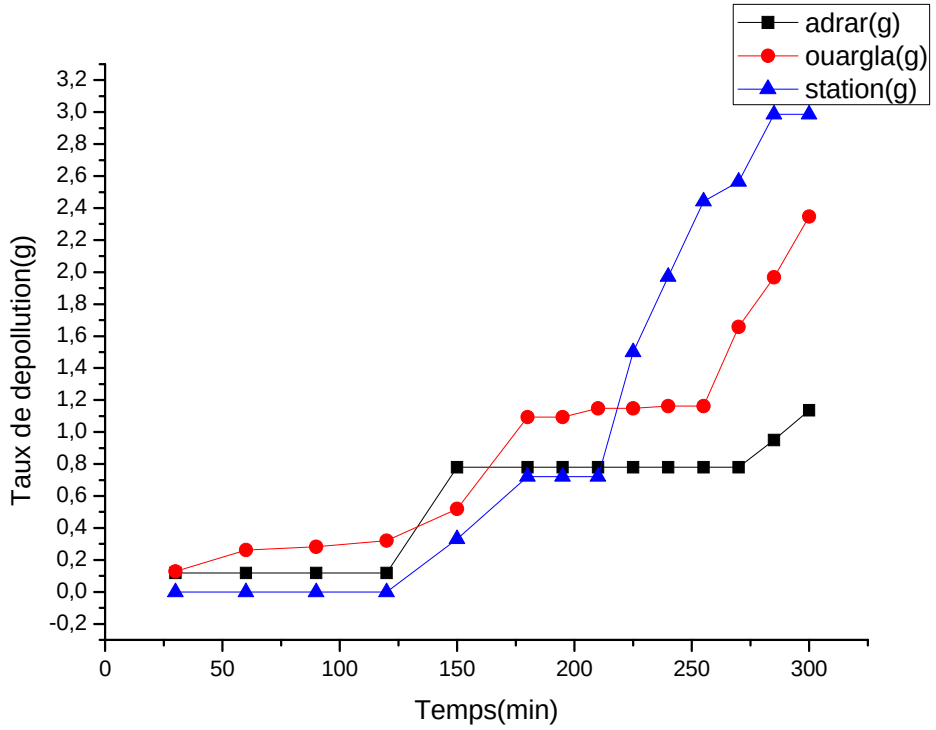


Figure V.18: Le taux de récupération de pétrole, sables d'Adrar, Ouargla, station pendant contaminé 30 jours, lavage avec (SDBS)

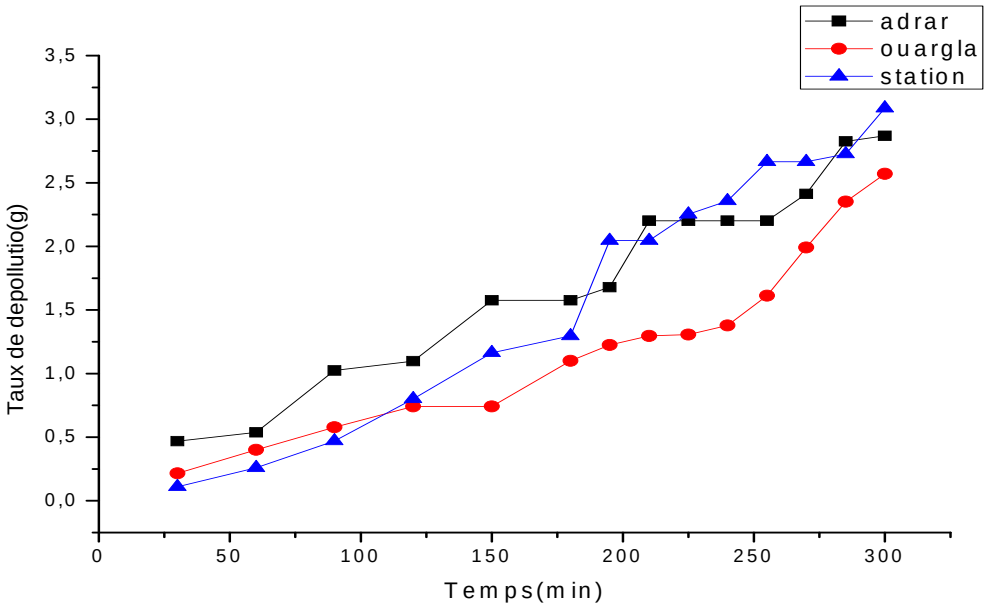


Figure V.19: Le taux de récupération de pétrole, sable d'Adrar, Ouargla, station contaminé pendant 30 jours, lavage avec (SDS)

D'après **les figures** (**V.17, V.18**, **V.19,)** on constate que le taux de dépollution est plus élevé dans le sable qui possède la perméabilité la plus élevée, donc la perméabilité est un paramètre prédominant dans la dépollution des sols contaminés

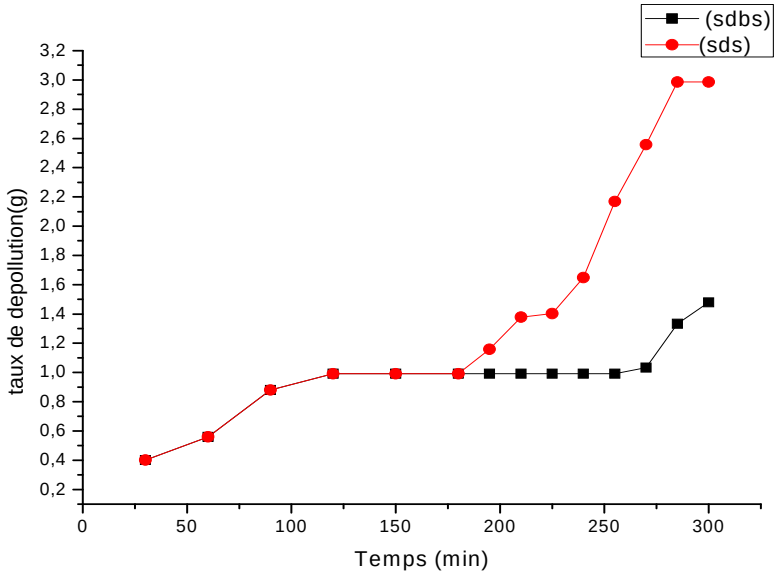


Figure V.20: Le taux de récupération de pétrole, sable d'Adrar contaminé pendant 07jours, lavage avec (SDBS) et(SDS).

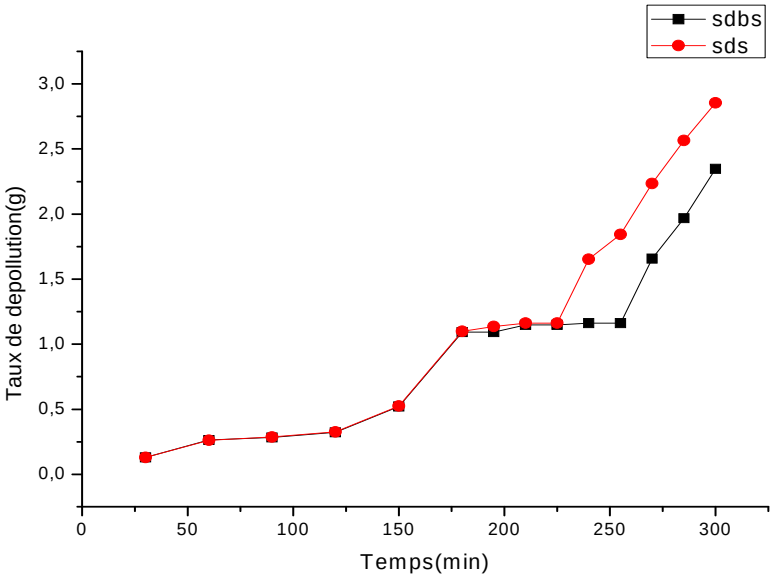


Figure V.21: Le taux de récupération de pétrole, sable d'Ouargla contaminé pendant 07jours, lavage avec (SDBS) et(SDS).

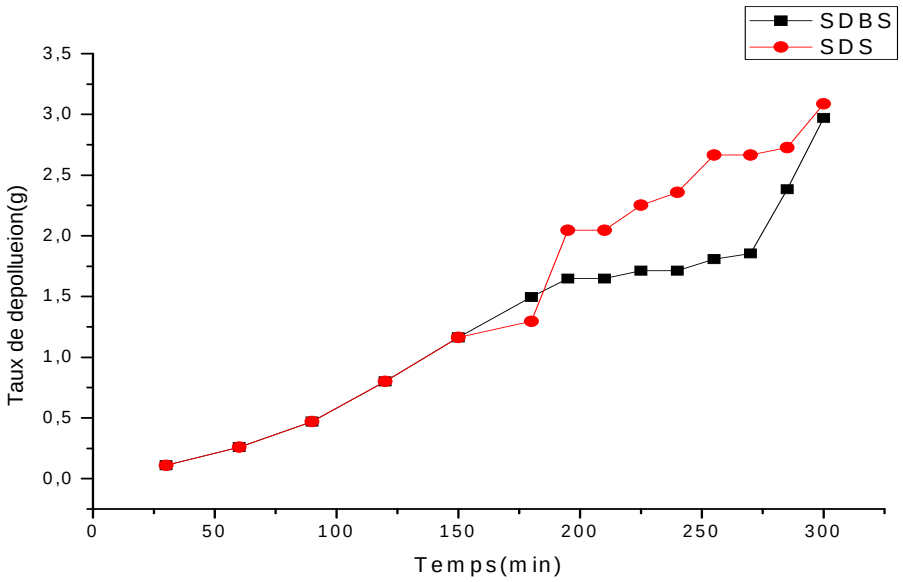


Figure V.22: Le taux de récupération de pétrole, sable de station contaminé pendant 07jours, lavage avec (SDBS) et(SDS).

D'après les figures (**V.20**, **V.21, V.22**) on constate que le taux de dépollution en présence de SDS est meilleur par apport au SDBS malgré que le pouvoir solubilisant de SDBS et mieux que le SDS sa due peut être en raison de l'adsorption de tensioactif SDBS au niveau des soles plus que le SDS en raison de présence de cycle aromatique dans le SDBS qui favorise l'adsorption au niveau des sols.

conclusion générale

Conclusion Générale

L’objectif de ce travail de memoire était d’étudier l’efficacité du lavage par eau, solutions tensioactifs et solutions mélange tensioactifs et alcool dans la dépollution d’un sol contaminé par des hydrocarbures par la procedure de lavage continu.

Pour la mise en œuvre du procédé de lavage en continu une installation experimentale a été conçue à l'échelle du laboratoire. Dans les procédés de remédiation des sols par les tensioactifs, il importe de citer les principaux phénomènes qui gouvernent l’efficacité de ces substances, à savoir : la sorption et la solubilistion. Les expériences effectuées sur le système sol/ tensioactif/ hydrocarbure peuvent être classées en trois parties. La première partie consiste en l’étude de caracteristique des sables et des tensioactifs utilisé. Ensuite nous avons étudié les caracteristique hydrodynamique de la colonne conçu pour cette etude. Dans la troisième partie, nous avons commencé d'etudier l’effet des paramètres nature des tensioactifs, la présence d’un alcool sur l’efficacité des surfactants dans un procédé depollution, nature des sable, et l'age de contamination sur le taux de depollution de petrole brute des sols. Les tensioactifs utilisés sont le sodium dodecyl benzène sulfonate (SDBS). et le dodécyl sulfate de sodium (SDS) et l'alcool c'est le pentanol1.

Les résultats obtenus lors de cette étude, montrent que l'age de contamination la ne pas d'effet sur le taux de depollution, et le SDS presente des meilleur resultats parapport au SDBS en raison de la sorption de ce dernier dans les sols en raison de presence de cycle aromatique qui augmente son pouvoire de sorption. Et que la permeabilité joue un role primordial dans la procedé de lavage en plus la permeabilité augmente plus le de depollution augmente et vice versa.

Les perspectives de recherche qui se dégagent de cette étude sont résumées dans ce qui suit :

- Utilisation d'autre type de tensioactifs (nonionique,cationique…..).
- Etude de la cinetique de sorption /desorption de petrole et des tensioactifs dans les sols.
- L’efficacité des surfactants synthétiques proposés pour le lavage des sols doit être comparée (coût et biodégradabilité) à celle des biosurfactants pour mettre en valeur leur utilisation dans de tels procédés.

ANNEXE

Calcule de DCO:

$$\mathbf{DCO}=\frac{(\mathbf{V}B-\mathbf{V}A)*\mathbf{N}*\mathbf{8000}}{\boldsymbol{X}}$$

B : volume de sel de mohr utilisé pour le blanc.

A : volume de sel de mohr utilisé pour l'échantillon.

N : normalité de sel de mohr.

X : volume d'échantillon.

Fc : facteur de correction (20/N avec N est le volume du sel de mohr pour le blanc)

NB : dans l'ordre de l'économise les produits utiliser, on utilise des volumes petits suivant le tableau suivant :

Volume d'échantillon (ml)	$C_2Cr_2O_7$(ml)	H_2SO_4+$AgSO_4$ (ml)	$HgSO_4$ (g)	Sel de mohr (mole /l)	Volume final (ml)
10	5	15	0 ,2	0,05	70
20	10	30	0,4	0,10	140
30	15	45	0,6	0,15	210
40	20	60	0,8	0,20	280
50	25	75	1	0,25	350

DCO≤120mg /l pour sel de mohr de normalité 0,25N(0,25M)

Sel de mohr (M 391,971g /mole

Solution (ml)	$M(Fe(NH_4)_2(SO_4)_2)$ (g)	VolumeH_2SO_4 (ml)
1000	98	20
500	49,02	10
250	23,5	5
100	9,8	2
50	4,9	1
25	2,45	0,5

Préparation des solutions à diffèrent concentrât (normalité) :

Pour 1L +1000ml :

M ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$)(g)	concentration
98	0,25
78,4	0,2
58,8	0,15
49,2	0,125
39,2	0,10
19,6	0,05

Pour (500ml)

M ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$)(g)	concentration
49	0,25
39,2	0,2
29,4	0,15
24,5	0,125
19,6	0,10
9,8	0,05

Pour une solution de sel de mohr 0,05N (mole/l)

Volume solution (ml)	Volume d'H_2SO_4 (ml)	M $Fe(NH_4)(SO_4)_2$ (g)
25	0,5	0,49
50	1	0,98
100	2	1,96
200	4	3,92
250	5	4,9
500	10	9,8
1000	20	19,6
10	0,2	0,196
0,05	0,1	0,098

Pour une solution de sel de mohr 0,125N

Volume solution (ml)	Volume d'H2SO4 (ml)	M Fe(NH4)(SO4)2 (g)
05	0,1	0,246
10	0,2	0,492
25	0,5	1,23
50	1	2,4
100	2	4,902
150	3	7,38
200	4	9,84
250	5	12,3
500	10	24,6
1000	20	49,02

- **préparation des solution $K_2Cr_2O_7$:**
  - **chromate de potassium : 0 ,25N**

pour préparer la solution il faut Sécher environ 15-20g $C_2Cr_2O_7$ de pendant 2heurs à 105Cº, laisser refranchir dans un dessiccateur. Peser 12,259g de $K_2Cr_2O_7$, dissoudre cette quantité dans 500g d'eau distillée, agiter jusqu'à dissolution en suite compléter jusqu'à 1L avec de l'eau distillée.

- **Réactif acide sulfurique (96%) :**

Mettre 5,4g de sulfate d'argent dans 1kg H2SO4 (d=1,83 /1kg=545ml), la dissolution de d'Ag2SO4 dans H2SO4 se fait dans 2jours laisser le mélange dans un flacon.

- **Solution de sulfate d'ammonium ferreux (sel de mohr) :0,125N**

Mettre 49,02g de $Fe(NH_4)_2$, (SO_4) dans 500ml d'eau distillée 20ml d'H_2SO_4 concentrée. Mettre cette solution dans une fiole de 1000ml et compléter le volume avec de l'eau distillée (le titre de la solution démunie avec le temps donc il faut le amtrôler à chaque for).

- **Déterminer du titre exact du sel de mohr :**

Diluer 10ml $K_2Cr_2O_7$ dans 100ml d'eau, ajouter 30ml d'H_2SO_4 concentré après refroidissement ajouter 19 goutes de févoire en suite titre avec le sel de mohr .

Molarité (sel de mohr)= volume de 0,0417M(0,25) /volume de sel de mohr NB : normalité sel de mohr =molarité de sel de mohr

- **Solution de revoir (indicateur)**

Dessouche 1,48g de phenauthroline monohydrate +0,695g de $FeSO_4$ $7H_2O$ dans 50 ml d'eau distillée après dissolution complété jusqu'à 10ml.

- **Sulfate de mesure :**

Phtalate d'hydro que de potassium :

En utilisant le $H_5C_8O_4K$**.** Séché à 120C préparer une pollution contenant 425mg 1L. La DCO de cette solution est 500mg /l (cette solution peut être stocké dans un réfrigérante à 4C pendant 3-4moin).