

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Kasdi Merbah, Ouargla

Faculté des Sciences Appliquées

Département de Génie des Procédés



Thèse

Pour l'obtention du Doctorat LMD en Génie des procédés

Spécialité : Génie Chimique

Présentée par :

AOUF Mohammed

Intitulé

**Etude du procédé de lavage des sables contaminés
par les hydrocarbures en lit fluidisé.**

Membres du jury :

Djamal Zerrouki	Pr.	Université de Ouargla	Président
Dounit Salah	Pr.	Université de Sidi Bel Abbès	Directeur
Chennouf Nasreddine	Pr.	Université de Ouargla	Examineur
Izza Hidaya	MCA	Université de Ouargla	Examinatrice
Selloum Djamel	Pr.	Université de Ouargla	Examineur
Guella Sofiane	MCA	Université de Sidi Bel Abbès	Examineur

2022

Dédicace

A mes très chers parents
pour leur immense générosité...

A toute ma famille...

Remerciements

Tout d'abord, je remercie Allah pour tout, de m'avoir accordé la force et la patience d'atteindre cette station, dans le long chemin de l'étude.

J'aimerais remercier mes parents pour leur soutien, leur patience et leur prière pour le succès. J'espère les apaiser et les satisfaire.

Ce travail de thèse a été réalisé sous la direction du Pr. Dounit Salah. Je tiens à lui exprimer ici toute ma gratitude pour la confiance et pour la liberté d'initiative qu'il m'a accordées. Ses qualités professionnelles et humaines me poussent à aller plus loin.

Mes remerciements adressés aux membres du jury Pr. Djamal Zerrouki, Pr. Chenouf Nasreddine, Dr. Izza Hidaya, Pr. Selloum Djamel, et Dr. Guella Sofiane pour l'honneur qu'ils ont fait en acceptant de réviser ce travail.

Pour toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin, à la réalisation de ce travail, je dirai du fond de mon cœur : Merci !

Enfin, un remerciement particulier est réservé à toute ma famille, particulièrement mes parents et mon épouse pour leur patience, leur soutien et leurs encouragements.

Aouf Mohammed

Résumé :

Cette étude présente une procédure expérimentale de remédiation de sable contaminé par du pétrole brute en le lavant dans un lit fluidisé. A la fin de la période de vieillissement (un an), la contamination a été trouvée égale à 23490 mg/kg de sol propre. L'efficacité de la méthode a été évaluée par le calcul du taux d'élimination des hydrocarbures pétroliers totaux (HPT). En utilisant de l'eau seule, le processus apparaît peu efficace, surtout à température ambiante où le taux d'extraction était d'environ 20 %. L'augmentation de la température de l'eau conduit à une certaine amélioration où le taux d'élimination du HPT atteint 49 % à 50 °C. Avec l'utilisation de solution de tensioactif (TEXAPON N 70), une amélioration importante du taux d'élimination a été notée, ainsi qu'une réduction importante du temps de fonctionnement, du volume de la solution de lavage et de la consommation d'énergie. L'utilisation du mode de fonctionnement alterné fluidisation/arrêt contribue à l'amélioration du rendement en libérant les gouttelettes d'hydrocarbures piégées. Des taux d'élimination de HPT allant jusqu'à 99 % ont été obtenus dans certaines conditions favorables. Des analyse GC-MS ont été menées pour confirmer les résultats, et un modèle mathématique a été établi pour aider à prévoir des résultats ultérieurs. Cette recherche montre des résultats encourageants pouvant être valorisés pour une extension vers le niveau industriel avec des ressources propres et durables.

Les mots clés : lavage des sables, fluidisation, contamination, hydrocarbures, tensioactif

Abstract:

We present in this study an experimental procedure for remediation of aged sandy nature soil contaminated by petroleum hydrocarbons. It consists of washing in a fluidized bed. At the end of the aging period (one year), the contamination was found to be 23490 mg /kg of dry soil. Free water and surfactant solutions were used for washing at different operation conditions. The efficiency of the method was evaluated by the calculation of the total petroleum hydrocarbons (TPH) removal ratio. Using water alone, the process had a limited efficiency, especially at room temperature where the extraction rate was around to be not more than 20 %. Raising water temperature has led to some improvement where the TPH removal ratio reached 49 % at 50 °C. With the use of TEXAPON N 70 surfactant solutions, an important

enhancement of removal ratio was noted, along with an important reduction in operation time, washing solution volume, and energy consumption. The use of alternatively working/stopping operation mode contributes to the improvement of the efficiency by releasing trapped hydrocarbon droplets. TPH removal ratios up to 99 % were obtained under some favorable conditions. GC-MS analyzes were carried out to confirm the results, and a mathematical model was established to help predict further results. This research shows encouraging results for expanding towards the industrial level with clean and sustainable resources.

Key words: soil washing, fluidization, contamination, hydrocarbons, surfactant

ملخص:

نقدم في هذه الدراسة إجراءً تجريبياً لمعالجة تربة ذات طبيعة رملية ملوثة بالبترول عن طريق غسلها في عمود عن طريق التمييع (سائل – صلب). في نهاية فترة تقادم التلوث (سنة واحدة)، كان التلوث يقدر بـ 23490 ملغ من الهيدروكربونات لكل كيلوغرام من التربة النظيفة. تم استخدام الماء ومحلول مفاعل سطحي للغسيل في ظروف عمل مختلفة. تم تقييم كفاءة الطريقة من خلال حساب نسبة إزالة الهيدروكربونات البترولية الكلية (TPH). بدون إضافة المفاعل السطحي، فإن عملية التنظيف لا تكون فعالة بشكل كاف خاصة في درجة حرارة الغرفة حيث كانت نسبة الإزالة حوالي 20٪ فقط. يؤدي رفع درجة حرارة الماء إلى بعض التحسن حيث وصلت نسبة إزالة TPH إلى 49٪ عند 50 درجة مئوية. مع استخدام محلول السطحي (TEXAPON N 70)، لوحظ تحسن مهم في نسبة الإزالة، إلى جانب انخفاض مهم في وقت التشغيل، وحجم محلول الغسيل، واستهلاك الطاقة. يساهم استخدام وضع تشغيل متناوب (التشغيل / الإيقاف) في تحسين الكفاءة من خلال إطلاق قطرات الهيدروكربون المحتبسة بين حبيبات الرمل. تم الحصول على نسب إزالة الهيدروكربونات تصل إلى 99٪ في ظل بعض الظروف المواتية. تم إجراء تحليلات GC-MS لتأكيد النتائج، كما تم أيضاً إنشاء نموذج رياضي للمساعدة في التنبؤ بمزيد من النتائج. يظهر هذا البحث نتائج مشجعة للتوسع نحو المستوى الصناعي بموارد نظيفة ومستدامة.

الكلمات المفتاحية: غسل الرمال، التمييع، التلوث، الهيدروكربونات، المفاعل السطحي.

Table des Matières

Dédicace	I
Remerciements	II
Liste des figures	VIII
Liste des tableaux	X
Liste Des Abréviations	XI
I Chapitre 1	4
I.1 La pollution des sols	5
I.1.1 Introduction	5
I.1.2 Structure des sols	6
I.2 Les hydrocarbures	7
I.2.1 La toxicité des hydrocarbures	8
I.3 La mobilité des polluants dans le sol	9
I.4 Les techniques de remédiation	11
I.4.1 Techniques biologiques	12
I.4.2 Techniques thermiques	13
I.4.3 Techniques chimiques, physiques et physicochimiques	13
I.4.4 Lavage des sols	16
I.5 Travaux antérieurs	20
I.6 L'utilisation des surfactants	1
I.6.1 Les solvants organiques	2
I.6.2 Les surfactants synthétiques	2
I.6.3 Les biosurfactants	3
I.6.4 Mécanismes de lavage du sol en présence de tensioactif :	5
I.7 Les émulsions	7
I.7.1 Définition :	7
I.7.2 Méthodes de dégradation des émulsions :	8

I.7.3	La stabilité d'émulsions :	9
I.8	Généralité sur la fluidisation liquide – solide	10
I.8.1	Introduction	10
I.8.2	Caractérisation des particules	12
I.9	Dynamique des fluides pour une seule particule	15
I.9.1	Le coefficient de traînée	15
I.9.2	Vitesse terminale de chute libre	16
I.10	Système multi-particulaire	17
I.10.1	La vitesse minimale de fluidisation	18
I.10.2	La mesure expérimentale de la porosité minimale	20
I.10.3	L'expansion du lit	20
II	Chapitre 2	22
II.1	Le sable	23
II.1.1	La distribution granulométrique	24
II.1.2	La densité de sable	26
II.1.3	La vitesse minimale de fluidisation	26
II.2	Les contaminants	27
II.3	Le tensioactif	27
II.3.1	La concentration micellaire critique	28
II.3.2	L'adsorption de TEXAPON N 70	29
II.4	Le banc d'essais	30
II.5	Procédures expérimentales	34
II.5.1	Procédure de contamination du sable	34
II.5.2	Procédé de lavage	34
II.5.3	Extraction et analyse de l'huile résiduaire	35
II.6	GC-MS analyses:	36
II.7	Analyse statistique	37
II.8	Modélisation du processus :	37
II.9	Traitement des effluents	38
II.9.1	Procédé expérimental	40
II.10	Les paramètres étudiés	41
III	Chapitre 3	42

III.1	Caractéristiques du sable	43
III.2	Caractéristiques du tensioactif	44
III.2.1	Adsorption de tensioactif.....	44
III.3	Effet de d'altération	46
III.4	Lavage avec de l'eau seule	46
III.4.1	Observations générales.....	46
III.4.2	Effet du temps de lavage.....	47
III.4.3	Effet de la Température	50
III.5	Lavage avec solutions de TEXAPON N 70.....	51
III.5.1	Observations générales.....	51
III.5.2	Les tests préliminaires.....	51
III.5.3	Effet du temps de lavage.....	53
III.5.4	Effet du mode de fonctionnement.....	54
III.5.5	Effet de la concentration en tensioactif.....	56
III.5.6	Effet de la température.....	57
III.6	Résultats de GC-MS.....	58
III.7	Discussion des résultats	64
III.8	Modélisation de procédé	66
III.9	Traitement de la solution de lavage.....	73
	Bibliographie	77

Liste des figures

Chapitre I

Analyse Bibliographique

Figure I-1 Schéma de l'appareillage employé pour le système continu.....	21
Figure I-2 La fluidisation à deux phases.....	31

Chapitre II

Matériel et Méthodes

Figure II-1 Tamiseuse électromagnétique utilisé pour l'analyse du sol.....	44
Figure II-2 : Distributions granulométriques du sol utilisé.	45
Figure II-3 : Variation de la perte de charge du lit de sable en fonction de la vitesse de l'eau.	46
Figure II-4 la tension superficielle en fonction de la concentration de SELS	48
Figure II-5 La structure chimique du Texapon.....	49
Figure II-6 la courbe d'étalonnage (absorbance en fonction de concentration de tensioactif)	50
Figure II-7 : a. Image de face de l'appareil de fluidisation, b. image latérale de l'appareil de fluidisation montrant le réservoir d'eau et l'ampoule de décantation.....	52
Figure II-8 appareil de fluidisation utilisé pour les expériences de lavage des sols.....	53
Figure II-9 : Circuit du système de chauffage de la solution de lavage	53
Figure II-10 : Représentation schématique du dispositif expérimental.	55
Figure II-11 Résumé des étapes et des procédures suivies dans les expériences	56
Figure II-12 Illustration schématique de la génération de paires (e, h) sur la surface de ZnO pour la dégradation photocatalytique des polluants.....	60

Chapitre II

Résultats et discussion

Figure III-1 Le système canadien de classification des sols.....	63
Figure III-2 : Particules mixtes huile-sable-eau observées à la surface du lit.	67
Figure III-3 : Variation du taux d'élimination des HPT avec le temps (lavage à l'eau seule)	68
Figure III-4 : Déplacement des contaminants de la fraction grosse vers les fines	69
Figure III-5 : Effet de la température sur l'élimination du HPT dans les expériences de fluidisation avec l'eau seule	71
Figure III-6 une image montre la différence visuelle entre le sable lavé et non lavé.....	72
Figure III-7 : Couleur des effluents après une semaine de décantation.....	72
Figure III-8 : L'effet du temps de fluidisation sur le taux d'élimination du HPT pour les solutions d'eau seule et de surfactant.	73
Figure III-9 : Gradient de couleur des effluents avec le temps de lavage.	74
Figure III-10 : Effet du rapport de temps de fluidisation/d'arrêt sur l'élimination du HPT	76
Figure III-11 Effet de la concentration de TEXAPON N 70 sur l'élimination du HPT à température ambiante.....	77

Figure III-12 : Effet de la température sur l'élimination du HPT pour le lavage à l'eau seule et le lavage avec la solution TEXAPON N 70	78
Figure III-13 Chromatogramme GC/MS de sable contaminé par du pétrole brut altéré non lavé (référence).	80
Figure III-14 Chromatogramme GC/MS de sable contaminé par du pétrole brut altéré lavé par solution de TEXAPON N 70 a 25CMC	81
Figure III-15 Chromatogramme GC/MS de sable contaminé par du pétrole brut altéré lavé par l'eau chaude a 50°C	81
Figure III-16 Chromatogramme GC/MS de sable contaminé par du pétrole brut altéré lavé par l'eau seule à température ambiante.	81
Figure III-17 Evolution du débit des HPT extrait avec le temps	88
Figure III-18 Evolution du débit des HPT extrait avec la concentration de TEXAPON N 70	89
Figure III-19 Evolution du débit des HPT extrait avec la température	91
Figure III-20 les contours d'évolution de l'élimination du HPT avec le temps et la concentration de surfactant en se basant sur le modèle généré	93
Figure III-21 Spectres UV-visibles et courbes d'efficacité de photodégradation des effluents par ZnO	95
Figure III-22 Spectres UV-visibles et courbes d'efficacité d'adsorption des contaminant par le charbon actif	95

Liste des tableaux

Chapitre 1

Analyse Bibliographique

Tableau I-1 les avantages et les inconvénients de quelque techniques de traitement des sols pollués	14
Tableau I-2 quelques résultats des expériences on batch (Ould Saadi and Dounit 2014).....	21
Tableau I-3 Résultats de quelques études bibliographiques concernant la dépollution des sols contaminés par les hydrocarbures.....	23
Tableau I-4 La sphéricité de quelques courantes particules.....	14
Tableau II-1 Quelques propriétés du sol utilisé. *En utilisant l'équation de (Leva 1959).....	23
Tableau II-2 Répartition des fractions de sable sur les tamis.	25
Tableau II-3 Caractéristiques physico-chimiques du mélange de bruts de Haoud Berkaoui et Benkahla	27
Tableau II-4 Quelques propriétés du surfactant	28
Tableau II-5 Les caractéristiques principales de charbon actif utilise.....	41
Tableau III-1 Propriétés du sol et du surfactant utilisé en comparaison avec la littérature. a. ce travail, b. (Niven and Khalili 1998a), c. (Ortiz et al. 2018), d. (Hernández-Espriú et al. 2013), e. (Torres et al. 2003)	44
Tableau III-2 l'adsorption de TEXAPON N 70 sur la matrice de sable propre	45
Tableau III-3 les donnes expérimentales pour la modélisation de l'effet de temps de lavage	66
Tableau III-4 les donnes expérimentales pour la modélisation de l'effet de concentration de TEXAPON N 70.....	68
Tableau III-5 les donnes expérimentales pour la modélisation de l'effet de la température.....	69
Tableau III-6 Conditions opératoires des essais de test de la corrélation et erreurs relatives.....	71

Liste Des Abréviations

HPT Les hydrocarbures pétroliers totaux

SLES Sodium Laureth Sulfate

CMC Concentration micellaire critique

GC-MS Chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse

Introduction générale

La production de pétrole brut est la force motrice du développement économique de nombreux pays, en particulier ceux qui sont riches en pétrole. Cependant, les rejets de pétrole brut dus à leur utilisation intensive lors de l'extraction, du raffinage et de la distribution (déversements en surface, fuites et autres accidents) ont causé une grave menace pour l'environnement et la santé humaine, en raison de leur cancérogénicité et de leur neurotoxicité (Han et al. 2009; Gao et al. 2014; Fanaei et al. 2020).

Pour maintenir le développement durable de l'écosystème local, la remédiation des sols contaminés par les hydrocarbures est essentielle. De nombreuses technologies et stratégies ont été développées, notamment l'atténuation naturelle, la bioremédiation, la phytoremédiation, le traitement thermique, le lavage des sols, l'électrochimie et l'oxydation. Ces approches peuvent être utilisées indépendamment ou en combinaison. Cependant, ces techniques peuvent présenter certains inconvénients en termes d'application environnementale et économique ainsi que inconvénients liés à l'efficacité (Huang et al. 2020; Liu et al. 2021).

Parmi toutes les méthodes susmentionnées, les procédés de lavage ont suscité plus d'intérêt ces dernières années, à en juger par le nombre de publications annuelles qui est passé de 32 en 2012 à 91 en 2019 (Liu et al. 2021). Cela est principalement dû à leurs faibles coûts d'exploitation et à leur efficacité élevée (Kuppusamy et al. 2017a). Dans la majorité des études antérieures portant sur le lavage des sols, l'effluent liquide est dirigé vers le bas et traverse un lit fixe de particules contaminées (Viglianti et al. 2006; Gitipour et al. 2015; Saeedi et al. 2019). De plus, des appareils à l'échelle du laboratoire ont été utilisés, ce qui a entraîné des difficultés à passer à l'échelle industrielle (Han et al. 2009; Rongsayamanont and Tongcumpou 2020; Olanmi and Thring 2020).

Par rapport au lavage dans un lit fixe de particules traversé par un flux liquide descendant, la fluidisation d'un lit de sol pollué présente l'avantage de la rupture de squelette du sol, permettant la libération des contaminants hydrophobes piégés. L'utilisation de la fluidisation pour le lavage des sols a été réalisée pour la première fois par Niven and Khalili 1998. Dans leur étude pour dépolluer les sols contaminés par le diesel, ils ont proposé un

traitement in situ appelé lavage à flux ascendant. Malgré leurs résultats impressionnants démontrant l'efficacité du traitement, un paramètre important n'a pas été pris en compte, à savoir l'effet du vieillissement. En effet, dans leur travail, la contamination a été faite artificiellement seulement deux (2) minutes avant le lavage. En fait, l'exposition aux aléas du climat conduit à l'évaporation des fractions légères du brut, ce qui entraîne une plus grande adhésion du pétrole brut au sol, un poids moléculaire plus élevé ainsi qu'une viscosité et une densité plus élevées des contaminants. Par conséquent, les contaminants altérés sont plus difficiles à remédier que les sols récemment contaminés (Urum et al. 2005). Plusieurs autres études avaient utilisé la fluidisation comme technique de lavage pour la dépollution des sols y compris, mais sans s'y limiter, le traitement thermique utilisant la fluidisation par l'azote gazeux (Lee et al. 1999) ou pour améliorer l'aération pour la biodégradation de la contamination par le diesel (Arrar et al. 2007).

Il est connu que la solubilité de l'huile dans l'eau est le facteur dominant pour le lavage des sols contaminés (Huang et al. 2020). Ainsi, des tensioactifs ont été appliqués pour améliorer l'efficacité du lavage. Les tensioactifs peuvent réduire la tension interfaciale entre les différentes phases polaires en raison de leur structure unique qui se compose à la fois de composants hydrophiles et hydrophobes. En réduisant la tension interfaciale, on augmente la solubilité et on réduit ainsi le temps de la désorption (Huguenot et al. 2015; Rongsayamanont and Tongcumpou 2020).

Le tensioactif anionique sodium laureth sulfate (SLES), connu également sous le nom commercial Texapon N 70, est le composant principal de la plupart des agents moussants utilisés dans l'excavation des tunnels routiers et ferroviaires (Rolando et al. 2021). En raison de ses propriétés tensioactives, il est également utilisé comme agent de lavage pour l'assainissement de sols contaminés par des hydrocarbures et les métaux lourds (Torres et al. 2005, Ortiz et al. 2018). Le SLES s'est avéré être un composé biodégradable. En fait, des concentrations de SLES dans la gamme de 27 à 350 mg/kg ont montré des demi-vies variables (DT50) de 8 à 46 jours (Finizio et al. 2020), et une dégradation complète du SLES a été observée à 48 h uniquement avec les concentrations de 125, 250 et 500 mg/L, confirmant que le SLES est une source de carbone appropriée pour les micro-organismes (Rolando et al. 2021).

Le but de ce travail est d'analyser l'élimination des hydrocarbures pétroliers totaux (HPT) d'un sol contaminé dans un lit fluidisé. L'objectif est d'examiner l'efficacité de l'opération de lavage lorsque des sols d'une contamination vieillissante sont traités en utilisant de l'eau seule et des solutions de SLES. Les effets de plusieurs conditions de fonctionnement sur l'efficacité de la séparation ont été testés (temps de fluidisation, température, concentration en tensioactif et mode de fonctionnement : fluidisation/arrêt)

Cette thèse est présentée sous la forme de trois chapitres structurés comme suit :

Chapitre I : Ce chapitre contient des informations générales concernant la pollution des sols, les méthodes de dépollution, l'utilisation de surfactants et une introduction à la fluidisation liquide – solide.

Chapitre II : Il sera question dans ce chapitre de la présentation des matériaux, des équipements et des méthodes expérimentales adoptées au cours de cette étude. Une description détaillée des différentes phases du processus de contamination et de lavage sera également présentée.

Chapitre III : Ce chapitre est réservé à la présentation des résultats des expériences de lavage avec de l'eau seule ou de l'eau additionnée de tensioactif. La discussion détaillée concernera les effets des modes de fonctionnement ainsi que ceux des paramètres opératoires sur l'efficacité de la dépollution, et une modélisation mathématique des résultats est présente. La présentation et la discussion des résultats des expériences supplémentaires (adsorption de SLES sur le sable, résultats de GC-MS, et finalement les résultats de traitement des effluent) sera aussi réalisée.

Enfin, cette thèse est conclue par la présentation de l'ensemble des aspects investigués dans une conclusion générale ainsi que quelques perspectives futures.

I Chapitre 1

Analyse bibliographique

Les problèmes de contamination du pétrole brut et de ses sous-produits dans notre environnement immédiat sont bien connus et documentés. Leur élimination des sols contaminés a reçu une plus grande attention ces dernières années en utilisant différentes approches pour les séparer. Cette partie de la thèse contient des informations générales sur la pollution des sols, les méthodes de dépollution, l'utilisation du surfactant et une dernièrement une partie sur la théorie de la fluidisation.

I.1 La pollution des sols

I.1.1 Introduction

La pollution des sols peut être définie comme étant une modification défavorable de l'équilibre naturel, correspondant à la présence des substances, des matériaux indésirables principalement chimiques, hors de leur endroit d'origine ou à des concentrations supérieures au niveau de seuil normal, pouvant avoir des effets fatals sur la santé de l'homme, les ressources biologiques, la faune et la flore. Il s'agit d'un grave problème mondial et la pollution d'environnement est l'une des préoccupations majeures de la science au cours des cinquante dernières années . Cette modification dans l'environnement est principalement due à la suite d'activités industrielles anthropiques. Les rejets directs de déchets industriels dans le sol, les déversements accidentels de produits chimiques, les activités militaires, l'application de produits chimiques agricoles (pesticides) sur les sols ou la percolation des eaux de surface contaminées dans la couche souterraine sont quelques exemples entraînant une pollution des sols avec une variété de polluants inorganiques et organiques. En conséquence, l'atmosphère, les masses d'eau et de nombreux environnements de sol ont été pollués par une grande variété de composés toxiques (Agnello 2016).

Les risques associés aux sites pollués sont généralement ceux résultant d'une exposition à des faibles doses de polluants sur une longue période, pouvant même correspondre à une durée de vie. Il est également fréquent qu'un site pollué devienne une menace pour les eaux souterraines ou de surface mettant en péril les ressources en eau potable. En tout état de cause, les dommages causés à une cible donnée ne sont possibles que si la source de risque et la cible sont en contact (directement ou indirectement), ce qui permet un transfert de polluants de la

source à la cible. Lorsque cela se produit, l'application de méthodologies appropriées d'évaluation des risques est essentielle pour identifier les problèmes et définir les actions appropriées à mettre en œuvre (Agnello 2016).

Lorsque les contaminants sont libérés dans le sol, ils sont séquestrés dans la matrice du sol. La sensibilité des contaminants aux processus de dépollution est réduite avec le temps à cause de l'augmentation de la force de sorption des contaminants. Des techniques de remédiation efficaces peuvent être développées après la compréhension des processus influant la séquestration et la dégradation des polluants organiques (Usman 2018).

I.1.2 Structure des sols.

Le sol est un mélange de grains durs, d'air, d'êtres vivants ou morts et d'humus, la phase solide qui constitue la majorité du sol comporte les minéraux et les substances organiques inertes... Par l'analyse granulométrique, déterminées généralement par tamisage, les sols sont classés d'après leurs tailles. La classification est la suivante pour les particules inférieures à 2 mm :

- **Sable** : il s'agit généralement des minéraux (quartz, calcite, feldspaths ...) de diamètre entre 2 mm et 50 μm , cette fraction agit peu dans le processus de sorption des contaminants organiques à cause de leur faible porosité.
- **Limons** : C'est la fraction dont le diamètre moyen varie entre 50 μm et 2 μm . Elle est constituée des matières semblables au sable mais peut aussi être constituée des matières organiques transformées sous l'action biologique
- **Argiles** : C'est la fraction dont le diamètre est inférieur à 2 μm . Elle contient des minéraux micro-divisés, de l'argile des oxydes et hydroxydes de fer, de l'aluminium et du manganèse... ces matières gouvernent les caractéristiques physico-chimiques du sol, le pH (généralement entre 5 et 8), la grande capacité d'adsorption les cations (CEC), la grande capacité de rétention de l'eau. ces fractions fines présentent aussi une très grande surface spécifique qui effectue directement la quantité des polluants adsorbés (Viglianti 2013).

La structure de sol gouverne directement les phénomènes de sorption, et notamment leur porosité et leur perméabilité. Ces deux facteurs influencent la mobilité et l'adsorption des

contaminants organiques. En effet, par exemple, la différence de surface spécifiques entre les diverses classes de sols liées aux granulométries sont énormes. Des calculs montrent que pour un sable de 1 mm de diamètre, la surface spécifique est de $60 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$ (sans porosité intra-grain), alors que pour une particule de $0,1 \mu\text{m}$ en forme de plaquette de 70 \AA a une surface de $150 \text{ m}^2\text{.g}^{-1}$ (Viglianti 2013). Ces valeurs sont très intéressantes pour comprendre l'effet des argiles dans les phénomènes de sorption.

I.2 Les hydrocarbures

La demande mondiale de carburant a conduit à l'exploration et la production d'un nombre croissant de réserves d'hydrocarbures issus du pétrole. La production de pétrole est la force motrice du développement économique de certains pays, et l'Algérie en fait partie. Cependant, les données disponibles montrent que les déversements de pétrole brut et de ses produits dérivés sont fréquents pour des raisons naturelles et anthropiques.

Hydrocarbures de pétrole totaux (HPT) est le terme utilisé pour décrire une grande famille de plusieurs centaines de composés chimiques qui proviennent à l'origine du pétrole brut, et dont les constituants chimiques principaux sont les atomes de carbone et d'hydrogène (C10-C40) (Urum et al. 2006; Okparanma and Mouazen 2013; Khodja et al. 2017).

Les HPT peuvent être divisés en groupes (fractions) d'hydrocarbures pétroliers qui agissent de la même manière dans le sol et dans l'eau. On peut distinguer deux fractions principales : les aromatiques et les aliphatiques, qui peuvent être subdivisés en groupes supplémentaires contenant des composés individuels avec des chaînes carbonées de différentes longueurs. Parmi les aromatiques on distingue les hydrocarbures polycycliques aromatiques (HAP), qui prend une grande préoccupation dans les études tardives, Les HAP sont des composés chimiques qui contiennent plus d'un cycle benzénique condensé, composé de nombreux atomes de carbone reliés entre eux pour former plusieurs cycles. Plus de 10.000 différents composés de HAP existent dans l'environnement (Nikitha et al. 2017). On les trouve couramment dans les carburants à base de pétrole, les produits du charbon et le goudron.

L'utilisation de produits à base de pétrole (essence, kérosène, mazout, huile minérale et asphalte, par exemple) à des fins humaines, principalement liée à l'utilisation de combustibles

pour le transport, le chauffage et la production d'énergie, s'avère indispensable dans la vie moderne. Ainsi, le nombre d'installations, d'individus et de processus, ainsi que les différentes manières dont les produits sont stockés et manipulés sont si diffus que la contamination de l'environnement par eux n'est pas rare. Par exemple, les HPT peuvent pénétrer dans l'environnement à partir de rejets industriels, de déversements accidentels ou de fuites de conteneurs, ou en tant que sous-produits issus d'utilisations commerciales. Et en raison de leur impact négatif sur la santé et l'environnement, les hydrocarbures rejetés sont considérés comme des contaminants majeurs des sols et des eaux souterraines. De plus, le problème majeur rencontré dans les sols pollués par les produits pétroliers concerne les eaux souterraines et affecte la qualité de l'eau. Il est donc nécessaire de les traiter, en particulier dans la région de Ouargla qui contient de grands réservoirs d'eau. Lorsque les HPT sont libérés dans l'eau, des fractions légères flottent pour former des films superficiels minces, tandis que des fractions plus lourdes s'accumulent dans les sédiments au fond de l'eau. En outre, certains composés de HPT rejetés dans le sol peuvent s'évaporer dans l'air, tandis que d'autres peuvent se déplacer vers le bas, se dissoudre dans les eaux souterraines et s'éloigner de la zone de rejet. D'autres composés HPT peuvent se fixer aux particules présentes dans le sol et y rester pendant une longue période (Agnello 2016).

I.2.1 La toxicité des hydrocarbures

Le rejet de HPT dans l'environnement ne conduit pas toujours à une exposition et à une toxicité pour les êtres humains. Cela ne se produit que si l'on vient en contact avec la substance préoccupante. En outre, comme pour toute substance toxique, les effets toxiques sur l'individu dépendent de plusieurs aspects : (1) voie d'exposition (exposition orale, cutanée ou par inhalation), (2) durée et nombre d'expositions (aiguë, chronique), (3) la dose et la forme physique de la substance et (4) des facteurs individuels (par exemple, fond génétique, sexe, âge, régime alimentaire, mode de vie, état général de la santé) (Agnello 2016).

D'après le Décret exécutif n° 06-104 du 28 février 2006 fixant la nomenclature des déchets, y compris les déchets spéciaux dangereux, les déchets des hydrocarbures accidentellement répandus sont classés comme des déchets toxiques cancérigènes mutagènes dangereux pour l'environnement. Les effets toxiques des composés HPT varieront en fonction des différents

composés présents dans les fractions HPT. Mais généralement, les polluants des hydrocarbures pétroliers sont principalement connus comme cancérogènes. Ils peuvent également endommager d'autres parties du corps de l'être humain. Ils sont signalés à être nocifs soit à court terme soit à long terme. Ils peuvent conduire à des effets génétiques et immun-toxiques (Kummer et al. 2009).

Les effets à court terme des polluants d'hydrocarbures pétroliers sont des symptômes tels que l'irritation des yeux, des nausées, une irritation de la peau, des vomissements, la diarrhée et l'inflammation. L'anthracène, le benzo (a) pyrène et le naphthalène sont connus comme irritants directs de la peau. De même, des composés tels que le benzène, le toluène et le xylène peuvent affecter le système nerveux central humain (Varjani et al. 2017).

Les effets à long terme persistent pendant une longue période et endommagent lentement les parties du corps. Les symptômes sont classés en tant qu'effet chronique tels qu'une diminution des fonctions immunitaire, des cataractes, des dommages aux reins et au foie, des problèmes respiratoires, des symptômes analogues à ceux de l'asthme et des anomalies de la fonction pulmonaire. Un contact répété des HAP avec la peau peut provoquer des rougeurs et une inflammation de la peau. Le naphthalène est responsable de la dégradation des globules rouges s'il est inhalé ou ingéré en grande quantité. De plus, il a été déterminé que le benzène est cancérogène pour l'homme et d'autres composés de HPT ou des produits pétroliers, comme le benzo (a) pyrène et l'essence (Agnello 2016).

I.3 La mobilité des polluants dans le sol

Les principaux mécanismes contrôlant l'évolution et la mobilité des polluants organiques dans les sols sont les suivants (Viglianti 2013) :

- **La solubilité**

C'est une fonction de la structure chimique, de la polarité et de la taille des molécules organiques. Le partage du polluant entre la phase organique et la phase aqueuse du sol est contrôlé par sa solubilité dans l'eau. Cette caractéristique a une grande influence sur la mobilité des contaminants dans les sols.

- **La diffusion**

C'est un phénomène physique lié au gradient de concentration, les molécules en mouvement se déplaceront de la zone la plus concentrée vers la zone la moins concentrée. Dans les zones à faible perméabilité la diffusion est le mécanisme de transport le plus important, que ce soit à l'échelle macroscopique, dans le cas des argiles par exemple, ou à l'échelle microscopique, dans les agrégats poreux et au sein des particules.

- **La convection**

Elle consiste en l'entraînement des molécules organiques soluble par la phase aqueuse mobile. Ce mécanisme dépend spécialement des caractéristiques géotechniques du milieu.

- **L'adsorption**

Elle correspond à un phénomène dynamique de partition d'un soluté d'une phase liquide (généralement aqueuse dans les sols) vers une phase solide constituée par l'ensemble des particules solides du sol. Elle se traduit par la rétention (peut-être réversible) du polluant sur les particules de sol.

- **L'incorporation**

Elle consiste en l'emprisonnement des molécules polluantes au sein de la matière organique naturelle poreuse. Cette immobilisation peut avoir des causes physiques ou chimiques

- **La volatilisation**

C'est une fonction de la température et dépend aussi de la constante d'Henry. Elle concerne essentiellement les composés organiques volatils . Ainsi, à l'état pur, chaque composé possède une pression de vapeur saturante, qui correspond à une température donnée à l'équilibre entre les phases de la matière.

- **L'hydrolyse**

C'est un procédé de décomposition des molécules on présence de l'eau, influencée par le pH, le potentiel redox et la température du sol.

- **La biodégradation**

Il s'agit d'un processus qui caractérise la dégradation des molécules organiques par les micro-organismes présents dans le sol. Elle dépend notamment de la présence suffisante de micro-organismes adaptés, de la température, et de la quantité d'oxygène ou d'autres accepteurs d'électrons (nitrates, Fe^{3+}) dans le sol.

De nombreuses propriétés influencent le comportement du pétrole brut mélangé au sol. La viscosité du pétrole brut affecte sa vitesse de déplacement et la mesure dans laquelle il pénètre dans le sol. Comme la densité, la viscosité est affectée par la température : lorsque la température diminue, la viscosité augmente. La viscosité et les forces d'attraction entre le pétrole brut et le sol à l'interface affectent la vitesse à laquelle le pétrole se répandra (Vuruna et al. 2017).

Les effets des intempéries tels que l'oxydation, l'évaporation et la dégradation sont associés à la perte progressive rapide des composants plus légers du pétrole brut. Le processus d'oxydation et de dégradation contribue au changement de l'apparence physique de l'huile. Si les intempéries persistent, l'apparence physique peut passer d'un sédiment fin jaune-gris à une huile et un goudron visqueux brun foncé-noir, aboutissant à un résidu noir. L'évaporation contribue à l'altération du pétrole brut. Il ne se produit pas à vitesse constante, il y a initialement une perte rapide des fractions les plus volatiles, suivie d'une perte progressivement plus lente des composants les moins volatils. Au fur et à mesure que les composants les plus volatils du pétrole brut s'évaporent, la densité du pétrole augmente, ce qui est directement proportionnel au temps.

I.4 Les techniques de remédiation

L'augmentation de la contamination des sols par les hydrocarbures a favorisé le développement et l'application de diverses techniques de dépollution. Les efforts de dépollution ont pour objectif de limiter l'étendue de la contamination sur un site de déchets dangereux, d'empêcher toute détérioration accrue de l'environnement et d'empêcher l'exposition de l'homme et d'autres formes de vie aux produits chimiques dangereux. Les remèdes sur un site donné varient en fonction des propriétés des produits chimiques trouvés

sur le site, des types de sols, de la profondeur de la contamination et des processus naturels susceptibles de se produire sur le site. Les critères généraux de sélection des technologies ou des traitements de remédiation sont (Pavel and Gavrilesco 2008):

- efficacité à court et à long terme pour atteindre les objectifs d'assainissement
- Réduire le plus efficacement possible le volume de contaminants
- Réduction de la toxicité des contaminants
- Rentabilité.

D'autres facteurs affectent le choix des remèdes, par exemple, l'élimination des matières dangereuses sur le sol est limitée par les réglementations environnementales en vigueur. Puisqu'une variété de solutions permet souvent de contrôler la contamination sur les sites de déchets dangereux, le choix de la technologie ou des technologies appropriées peut être un défi (Pavel and Gavrilesco 2008).

Les technologies de dépollution peuvent être divisées en méthodes ex situ, comprenant l'excavation, le traitement et l'élimination des matériaux contaminés, et en méthodes in situ, dans lesquelles les contaminants sont extraits et/ou traités dans leur environnement géologique. Les méthodes ex situ sont relativement rapides, bien établies et sont utilisées dans la plupart des projets de restauration dans le monde (Niven and Khalili 1998a).

La dépollution des sols contaminés peut s'effectuer avec l'un de ces méthodes :

I.4.1 Techniques biologiques

Les HPT sont des composés organiques susceptibles à la biodégradation. Ils sont utilisés comme source d'énergie pour les micro-organismes qui obtiennent du dioxyde de carbone, de l'eau et de la biomasse microbienne en tant que produits finis. Le métabolisme des HPT par les microorganismes du sol et de l'eau (bactéries et champignons) représente l'un des principaux mécanismes permettant la dissipation des HPT de l'environnement (Agnello 2016). L'un des principaux avantages de la bioremédiation ex situ est qu'elle nécessite moins de temps que le traitement in situ. Un autre avantage est la sécurité du traitement et du contrôle en raison de la possibilité de cribler, d'homogénéiser et de mélanger le sol de manière uniforme. Le

traitement ex situ est en outre divisé en deux techniques : La bioremédiation en suspension est un traitement contrôlé qui comprend l'excavation du sol contaminé, son mélange avec de l'eau et son placement dans un bioréacteur. La bioremédiation en phase solide est une technologie dans laquelle le sol contaminé est excavé et mis dans des piles. La croissance bactérienne est stimulée par un réseau de tuyaux distribués dans les piles. les procédés de traitement en phase solide peut être réalisée par plusieurs technique telles que les bio-pilles, champignons et bactéries (Pavel and Gavrilesco 2008).

La biorestauration est efficace et écologique, mais cela prend souvent du temps et n'est pas rentable pour le traitement de gros volumes de matériaux pollués (Lai et al. 2009).

I.4.2 Techniques thermiques

Le traitement thermique ex situ implique généralement la destruction ou l'élimination des contaminants par exposition à une température élevée dans les cellules de traitement, les chambres de combustion ou tout autre moyen utilisé pour contenir le milieu contaminé au cours du processus de restauration. Cela comprend l'incinération, la désorption thermique et la vitrification. Cette technique nécessite une énergie intense et des températures élevées, donc des coûts totaux élevés. De plus, les gaz d'échappement doivent être collectés et traités avant leur rejet.

I.4.3 Techniques chimiques, physiques et physicochimiques

L'objectif du traitement chimique est de détruire les polluants ou de les transformer en formes moins nocives, avec la création des réactions chimiques entre le polluant et le réactif ajouté. Ils peuvent être appliqués in situ ou après excavation du sol. La majorité des processus nécessitent un milieu liquide.

Le traitement physique consiste à la transformation des polluants d'un milieu contaminé vers des points de récupération sans les détruire ou les modifier.

Ces techniques constituent la majorité des techniques mises en œuvre actuellement, et la combinaison entre eux est très courante. On trouve plusieurs méthodes, par exemple : réduction / oxydation chimique, extraction, lavage du sol ou stabilisation / solidification ...

Le Tableau I-1 présenter l'essentiel des techniques de traitement utilisées ainsi que les avantages et les inconvénients de chacune d'entre elles :

Tableau I-1 les avantages et les inconvénients de quelque techniques de traitement des sols pollués

Type	Méthode	Avantages	Inconvénients
Thermique	Incinération	Elimination de la pollution.	-Demande un grand apport énergétique. -Les sols traités ne sont plus réutilisables -Coûts onéreux. -Nécessité de traitement de gaz dégagé
	Vitrification	-Rapide. -Faible teneur en polluants résiduels.	Pas de réapparition du tapis végétal. -Coût onéreux.
Physique	Confinement	-Simple, rapide et radicale. -Isolation de la pollution.	-Dégradation du sol
	Stabilisation	-Radicale -Pas de risque de migration de la pollution	-Dispersion possible des polluants
	Excavation	-Simple, rapide et radicale	-Dispersion possible des polluants
	Pompage	-Très efficace	Dégradation du sol
	Ventilation	-Efficace pour les hydrocarbure légers (essence) et tous les produits volatils. -Efficace pour les pollutions étendues	-Risque d'étendre la pollution -Problème de transport et de stockage des terres excavées
Chimique	Mobilisation et extraction	-Peu chère et facile à mettre en œuvre	-Risque de dispersion de la pollution

			-Les solutions réactives toxiques peuvent sérieusement dégrader le sol
	Réaction chimique	-Augmentation de dioxygène ce qui favorise une biodégradation	-Ne sont pas spécifique
	Lavage	-Rendement de 80% -Cout acceptable	-Risques d'étendre la pollution
Biologique	Bio-piles	-Contrôle des émissions vers l'atmosphère -Rendement très intéressant	-Processus très lents
	Champignons	Efficace	Stade expérimental
	Land farming	-technique légère -Cout attractif -Assez efficace	-Processus lents -Mobilisation de grandes superficies de terre -Terre en surface

I.4.4 Lavage des sols

Le lavage des sols est un procédé à base d'eau pour le lavage des sols contaminés soit par les polluants organiques, les métaux lourds ou les radionucléides. Le processus peut être mené in situ ou ex situ. L'approche a été reconnue comme une procédure qui ne provoque pas de perturbation significative dans l'écologie du site. Le processus élimine les contaminants des sols en les dissolvant ou en les mettant en suspension dans la solution de lavage. Celle-ci est ensuite traitée par les méthodes classiques de traitement des eaux usées. (Pavel and Gavrilescu 2008; Gitipour et al. 2018)

Le lavage des sols est considéré comme une méthode très performante, et a été classé selon (Kuppusamy et al. 2017b) comme la méthode la plus rentable parmi les méthodes utilisées pour l'élimination des hydrocarbures aromatiques et polycycliques aux États-Unis. En effet, il est souvent utilisé après les technologies de bioremédiation selon les données disponibles entre 1990 et 2014 (Kuppusamy et al. 2017b). Le lavage peut être combinée de manière créative avec d'autres méthodes afin d'améliorer l'efficacité du traitement (Gitipour et al. 2018).

I.4.4.1 Littérature sur l'utilisation du lavage des sols

Il existe plusieurs méthodes et recherches qui ont abouti au dépôt de brevets, pour dépolluer les sols et valoriser les déchets de contamination utilisant le principe de lavage des sols avec ou sans ajout des surfactants, mais ces processus dépendent toujours des opérations très compliquées et de l'ajout d'agents tensioactifs coûteux. (Patrice 2001) par exemple a utilisé une méthode simple qui consiste à utiliser l'agitation en milieu basique avec l'ajout de H_2O_2 comme surfactant oxydant. A cause de l'instabilité de ce dernier, il se décompose rapidement en eau et en oxygène, ce qui conduit au détachement des hydrocarbures du sol. Ensuite, le mélange sable souilles – eau oxygéné sera séparé par décantation et les hydrocarbures qui flottent à la surface sont récupérés, Ainsi il a trouvé des résultats encourageants qui prouvent l'efficacité du processus, toutefois, on peut avoir le risque d'oxydation des installations métalliques dans lesquelles le processus de traitement est mis en œuvre.

De sa part, (Costinel 2010) a utilisé une cascade des réacteurs (une série des réacteur) fonctionnant à contre-courant. Le sol contaminé entre dans le premier réacteur tandis que l'eau de rinçage commence du côté opposé (dernier réacteur). Chaque réacteur comprend une section

sous forme d'entonnoir dans sa partie inférieure pour accumuler le sable et un dispositif de transport de ce sable pour élimination à travers une ouverture située près du fond de la partie entonnoir. Le système comprend également un dispositif d'alimentation en vapeur d'eau et dans chaque réacteur le sol contaminé est rincé par l'eau. Le fluide sortant de chaque réacteur est envoyé dans un clarificateur où les très fines particules décantent. Le fluide est séparé en deux parties : riche et pauvre en hydrocarbures. Quant aux fines particules, elles sont traitées par incinération car elles possèdent encore des petites quantités d'hydrocarbures. A cause de l'utilisation d'une multitude de réacteurs, le coût de l'opération peut devenir très élevé.

(Karen 2013) dans sa méthode de dépollution des sables de bourbiers contaminés par les hydrocarbures, carbonate de calcium et matériaux radioactives naturellement présents dans les sables a proposé aussi l'utilisation de l'eau chaude seul à 80°C pour la décontamination contre les hydrocarbures. Il a utilisé comme système de mixage un éjecteur qui mélange le flux d'eau chaude et les sables collectés dans une trémie. Le mélange passe par la suite dans un hydrocyclone pour décanter les sables et récupérer les eaux usées et les huiles qui sont envoyés vers d'autres traitements. Il s'agit là aussi de procédés complexes, coûteux et difficiles à mettre en œuvre.

Récemment (Meshari Al-Mutairi 2018) a utilisé le même principe pour un système de lavage du sol, le système comprend un tamis d'alimentation pour recevoir un volume initial de sable contaminé et séparer les matériaux au-dessus d'une taille souhaitée, tels que des agrégats grossiers, des morceaux de métal, etc. à partir de là, un système de lavage du sol reçoit le volume de sable contaminé par les huiles des hydrocarbures du tamis d'alimentation et mélange le volume de sable contaminé à l'eau pure pour produire un mélange. Ce mélange est ensuite acheminé vers un séparateur de sable afin d'être séparé en un volume de sable traité et un volume d'eaux usées huileuses. Un réservoir de floculation reçoit le volume d'eaux usées huileuses. Dans le réservoir de floculation, les eaux usées huileuses sont mélangées à au moins un coagulant afin de séparer les eaux usées huileuses en eau traitée et en boues huileuses. Une trémie de boues reçoit les boues grasses pour la collecte. Un réservoir d'eau traitée reçoit l'eau traitée pour la collecte et le stockage. Les eaux traitées peuvent être recyclées par le système, en particulier pour être utilisées comme source d'eau pour le système de lavage des sols. Les

résultats du lavage sont trouvés entre 80% – 90% ça dépend de la concentration initiale de contamination.

Dernièrement (Allen Shane and Harris 2019) ont proposé un système pour dépolluer les sols contaminés par les sables ou les matières organiques, etc. l'opération comprend un processus de lavage du sol qui consiste à mélanger l'eau et le sol contaminé dans un laveur, ensuite la séparation du sol et le mélange d'eau en un premier flux de sol humide et un second flux d'eau et de matières organiques flottantes. Le premier flux de sol humide est séché pour former un sol nettoyé. Le flux d'eau subit par la suite un traitement pour récupérer les matières organiques flottant à la surface. Le procédé peut en outre avoir un système de recyclage qui consisterait à renvoyer une partie de l'eau contenant les colloïdes dans la laveuse pour un deuxième traitement, et à aspirer l'autre partie de l'eau contenant des colloïdes pour filtration des colloïdes avant renvoi du courant d'eau propre dans la laveuse. Le processus fonctionne en continu et pourrait inclure un système pour détecter et mesurer en continu la concentration de contaminants dans le sol nettoyé. Il est possible aussi de contrôler la qualité du courant de l'eau qui est déchargée et de la remplacer par de l'eau fraîche afin de maintenir la concentration de contaminant mesurée en dessous d'une concentration prédéterminée.

I.4.4.2 Littérature sur l'utilisation de la fluidisation comme technique de lavage

De nombreuses autres recherches dédiées au lavage du sol en utilisant le principe du lit fixe / lit fluidisé ont été menées, dont voici certains d'entre elles :

En 1999 (Lee et al. 1999) ont étudié le traitement thermique des sols contaminés artificiellement par les hydrocarbures, en lit fluidisé par l'Azote à des températures de l'ordre de 300°C, ils ont trouvé des résultats efficaces à la température de 294 °C. Toutefois, le traitement thermique ne permet pas de récupérer et valoriser les déchets (huiles), avec le risque d'émission de vapeurs toxiques en plus du coût énergétique élevé.

(Viglianti 2013) a développé l'idée de l'utilisation d'une procédure de lavage des sols contaminés par les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) avec l'utilisation de plusieurs types de cyclodextrines comme des surfactants pour améliorer la solubilité des HAP dans l'eau, l'opération basée sur le principe de lavage en batch dans un lit fixe. Le principe

consiste à remplir une colonne placée verticalement avec un échantillon de sol contaminé et faire circuler en continu la solution lixivante (l'eau + le surfactant Cyclodextine) en direction ascendante de manière à minimiser les chemins préférentiels et saturer le sol en liquide. La solution récupérée en sortie de la colonne est déversée dans un réservoir tampon puis recyclée dans la colonne. Outre le protocole d'extraction, les paramètres étudiés sont la concentration en Cyclodextine, le rapport Liquide/Solide, le type de Cyclodextine utilisé et la température.

(Budianta et al. 2010) ont proposé une nouvelle méthode de dépollution in situ du sol, appelée lavage in situ par sédimentation (IWS). Elle consiste à injecter une pression d'air élevée dans une colonne de mélange sable-eau à une certaine profondeur et à séparer hydrauliquement les particules du sol sur la base de leurs tailles et leurs densités. Cette ségrégation physique exploite la distribution des contaminants dans le sol en séparant physiquement une fraction sélectionnée riche en contaminants. Plusieurs recherches indiquent que les parties les plus fines du sol sont particulièrement actives dans les processus de sorption des contaminants organiques et inorganiques.

(Niven and Khalili 1998a) dans leur étude de la fluidisation multiphasique in situ (lavage à courant ascendant) pour la dépollution des sables contaminés par des hydrocarbures, les contaminants sont rincés à la surface dans une zone fluidisée produite par un jet inséré dans une formation granulaire. Ils ont effectué des essais à l'échelle du laboratoire sur les sols contaminés au diesel dans une colonne et un réservoir. Les objectifs de ces expériences étaient (i) d'étudier les mécanismes du lavage ascendant avec un liquide seul (LUW) ou avec un liquide associé avec un gaz (GLUW) dans des conditions contrôlées; (ii) comparer les absorptions de contaminants obtenues à celles des expériences de rinçage en lit fixe (FBF) simulant les eaux souterraines in situ et (ou) la récupération de produit («pomper et traiter»); et (iii) déterminer les facteurs qui contrôlent l'élimination des contaminants, y compris les effets de la composition du sol, des débits d'eau et de gaz, ainsi que du volume ou de la durée totale de rinçage. Dans chaque expérience, 1 kg de sable a été soigneusement mélangé à une masse connue de diesel pour atteindre la concentration souhaitée, immédiatement (< 2 min) avant l'expérimentation. Le sol contaminé a été ensuite ajouté à la colonne d'en haut et saturé à la base avec un débit d'eau faible. L'un des régimes d'écoulement suivants a été appliqué :

FBF, LUW ou GLUW. Dans les expériences LUW, de l'eau était fournie à la base de l'appareil, à un débit suffisant pour fluidiser le sol. Pour le fonctionnement GLUW, un courant d'eau de fluidisation a été utilisé pendant la première minute, après quoi le gaz a été introduit et la vitesse de l'eau ajustée, si nécessaire, au débit souhaité. Une méthode pulsée utilisant des cycles alternatifs LUW (4 min) et GLUW (3 min) a également été utilisée dans certaines expériences. Dans les expériences FBF, de l'eau a été pompée dans le franc-bord au-dessus du sol et laissée s'écouler vers le bas à travers le sol avec une charge constante. À la fin de chaque expérience, tout produit flottant à la surface de l'eau était éliminé, l'eau au-dessus du sol pompé par le haut et le sol était recueilli pour l'analyse. Les meilleurs résultats sont obtenus par LGUW avec un rendement de 96 – 99%, dans les expériences en LUW une limite supérieure nettement définie apparaît, sur laquelle une couche dense de gouttelettes de diesel de 1 à 5 mm recouvertes de grains de sable se formera généralement. Avec le temps, certaines de ces particules mélangées de diesel se sont séparées ou se sont détachées lorsque perturbé par un écoulement provenant d'un canal en mouvement et migrant vers la surface de l'eau. Ceci nous a incités à penser à utiliser une agitation mécanique pour améliorer le détachement de gouttelettes de diesel. Par ailleurs, on peut critiquer l'utilisation de la contamination artificielle sans contrepartie d'âge de la contamination car c'est un facteur susceptible d'influencer le mécanisme de désorption.

I.5 Travaux antérieurs

Les études réalisées au niveau du laboratoire de Génie des Procédés de l'université de Ouargla par (Ould Saadi and Dounit 2014) ont concerné le traitement des sables de dune contaminé artificiellement par du pétrole brut. Le but étant de d'étudier le processus de décontamination des sols contenant des hydrocarbures et par la même occasion récupérer ces derniers pour une éventuelle valorisation dans le secteur énergétique. Pour cela, Deux types d'expériences ont été réalisés : des essais en système fermé et des essais en système continu. Le système fermé est constitué d'une simple éprouvette dans laquelle le sable contaminé est mélangé avec une certaine quantité d'eau, ensuite le système est agité vigoureusement. Après décantation, l'huile qui flotte en surface libre est récupérée. Certains résultats sont présentés dans le

Tableau I-2. Parmi les paramètres étudiés, le degré d'agitation et la température influencent

Expérience N°	Conditions opératoire	Paramètres					
1	10% contaminant. Température 45°C.	Degrée d'agitation	Très faible	Faible	Fort		
		Rendement (%)	39	56	0		
2	10% contaminant. Température 30°C. Faible agitation.	Durée d'opération (min)	15	30	45	60	
		Rendement (%)	48,0	51,9	46,0	50,8	
3	10% contaminant. Durée d'opération 15 min. Faible agitation.	Température (°C)	40	50	60	70	80
		Rendement (%)	50,0	55,0	55	62,1	63,8

directement le rendement de l'opération et la formation d'une émulsion d'huile. Cependant la concentration initiale en contaminant et la durée de l'opération ont peu ou pas d'effet sur l'élimination de l'huile. En système continu la technique de lavage par de l'eau ordinaire en lit fluidisé a été adoptée. L'eau entraîne dans son mouvement le pétrole qui est par la suite récupéré en haut de colonne, la Figure I-1 montre un schéma du matériel utilisé. Les mesures expérimentales ont révélé que cette méthode est tout à fait adaptée à ce genre de traitement. Les pourcentages de pétrole récupéré sont de l'ordre de 50 à 65 % cependant les teneurs résiduelles dans le sable restent relativement élevées par rapport aux normes environnementales.

Tableau I-2 quelques résultats des expériences on batch (Ould Saadi and Dounit 2014).

Expérience N°	Conditions opératoire	Paramètres					
1	10% contaminant. Température 45°C.	Degrée d'agitation	Très faible	Faible	Fort		
		Rendement (%)	39	56	0		
2	10% contaminant. Température 30°C. Faible agitation.	Durée d'opération (min)	15	30	45	60	
		Rendement (%)	48,0	51,9	46,0	50,8	
3	10% contaminant. Durée d'opération 15 min. Faible agitation.	Température (°C)	40	50	60	70	80
		Rendement (%)	50,0	55,0	55	62,1	63,8

Le **Error! Reference source not found.** résume quelques études de la littérature qui correspondent à notre recherche dans une ou plusieurs variables, montrant les meilleures

conditions qui ont révélé leurs meilleurs résultats, la discussion et la comparaison avec nos résultats sont faites dans la section III.7.

Tableau I-3 Résultats de quelques études bibliographiques concernant la dépollution des sols contaminés par les hydrocarbures.

Caractéristiques du sol	Contaminants	Méthode de lavage	Type de tensioactif	Meilleures conditions de lavage	HPT	Référence
Sable 91.2%, fin 7.9% pH 6.8	Contamination réelle 20000 mg/kg Pétrole brut	Agitation rotative	Texapon 5	300 CMC, 150 tr/min, 24 h	74.2%	(Torres et al. 2003)
Sable 92%, fin 7.9% pH 6.1	Contamination artificielle 108,980 mg/kg Pétrole brut	Agitation alternative	Texapon 40	Concentration de 1% en masse, 20 h	0.45%	(Torres et al. 2005)
Gravier 13%, sable 67%, fin 20%	Contamination réelle 32100 mg/kg HPT	Agitation rotative	Texapon 40	Concentration de 0.5 % en masse, 150 tr/min, 24 h	71.27%	(Hernández-Espriú et al. 2013)
Sable uniforme	Contamination artificielle 150000 mg/kg Diesel	Colonne de fluidisation	Na.	Lavage ascendant gaz-liquide, vitesse de l'eau $2.4 \cdot 10^3$ m/s, vitesse de gaz 0.032 m/s, pendant 30 min	99.6%	(Niven and Khalili 1998b)
Sable 50%, argile 30%, tourbe 20%	Contamination artificielle 100000 mg/kg Pétrole brut	Lavage à colonne remplie	R. ruber IEGM 231 (biosurfactant)	2 CMC, 28 °C, 300 ml de solution de lavage.	82%	(Kuyukina et al. 2005)

Sable 60%, limon 25%, argile 15% PH 8.4	Contamination réelle 6100 mg/kg HPT	Lavage a colonne remplie	Tween 80	Concentration de 5% en masse	1%	(Huguenot et al. 2015)
Gravier 22%, Sable 72%, Limon 6%. PH 7.43	Contamination artificielle 54400 mg/kg Pétrole brut	Shaker de laboratoire	SDS	Concentration de 0.5% en masse, T 50 °C, 15 cm3 de solution de lavage, 160 coups/min, 10min	96.91%	(Urum et al. 2005)
Gravier 22%, Sable 72%, Limon 6%. PH 7.43	Contamination artificielle 87500 mg/kg Pétrole brut	Shaker de laboratoire	SDS	Concentration de 0.5% en masse, T 20 °C, 20 cm3 de solution, 200 coups/min, 20min	80%	(Urum and Pekdemir 2004)
Gravier 22%, Sable 72%, Limon 6%. PH 7.43	Contamination artificielle Vieilli pendant 14j à 50 °C 87000 mg/kg Pétrole brut	Shaker de laboratoire	SDS	Concentration de 0.1% en masse, T : 20 °C, 20 cm3 de solution, 200 coups/min, 20min	46%	(Urum et al. 2006)
Sable and gravier	Contamination artificielle Aliphatiques : 1200 mg/kg Aromatiques : 22000 mg/kg	Agitateur à barreau magnétique	SDS	Concentration de 1 g/l, T : 40 °C, solution/sable (ml/g) = 80 :7, 250 tr/min, 30 min	Aliphatiques : 92.34% Aromatique : 92.39%	(Gitipour et al. 2015)

Sable 89.4, limon 45.0, argile 6.1 PH 7.13	Contamination réelle 9000mg/kg HPT	Shaker de laboratoire	Rhamnolipid	Concentration de 2% en masse, T : 25 °C, 50 tr/min, 24h	63%	(Lai et al. 2009)
Sable 56.6%, limon 40%	Contamination réelle 3276 mg/kg Pétrole brut	Agitateur à barreau magnétique	Rhamnolipid	Concentration de 200g/l, T : 10 °C, solution/sable 2/1, 150 tr/min, 30 min	58.5%	(Olasanmi 2018)
Limon argileux PH 7.2	Contamination réelle 32000 mg/kg Pétrole brut	Agitateur à barreau magnétique	Rhamnolipid + Surfactin mixte	Concentration de 0.6 g/l, T : 30 °C, rapport solution/sable de 20%, 24 h	86%	(Fanaei et al. 2020)
Sable 65.03%, argile 17.28%, 17.69% limon PH 8.4	Contamination artificielle 20000 mg/kg diesel	Orbital shaker	Span20+Deh ydol LS9 mixte	Concentration de 1% en mase, T : 28-30 °C, 250 tr/min, 4h	66.2%	(Rongsaya manont and Tongcumpo u 2020)

I.6 L'utilisation des surfactants

Comme nous avons mentionné précédemment, le lavage du sol est souvent utilisé en combinaison avec plusieurs autres méthodes de remédiation, notamment les procédés d'extraction, car les hydrocarbures sont fortement hydrophobes. L'ajout de solvants organiques ou de tensioactifs est généralement une bonne option.

Le choix du meilleur surfactant se base sur quelques facteurs tels que :

- L'adsorption de surfactant sur le sol : Plus elle est élevée, plus les problèmes qui

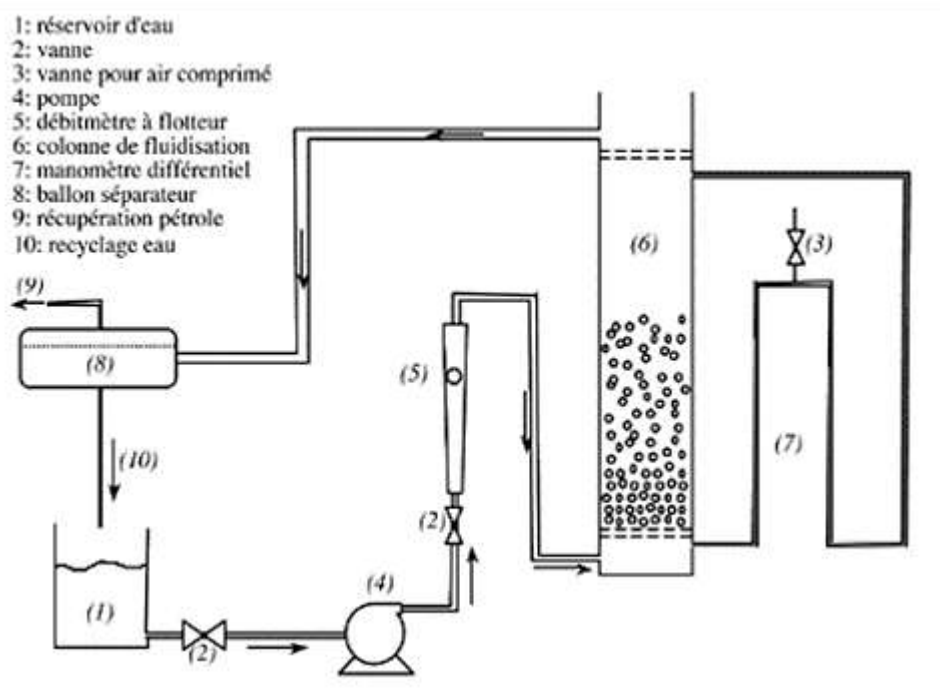


Figure I-1 Schéma de l'appareillage employé pour le système continu, (Ould Saadi and Dounit 2014).

peuvent être causés sont importants.

- Solubilisation / élution des contaminants dans le surfactant
- La toxicité, la biodégradation, le coût
- La capacité de désorption des contaminants
- Une valeur de CMC (concentration micellaire critique) faible (Mulligan 2001).

I.6.1 Les solvants organiques

Les solvants organiques ont été les premiers réactifs utilisés pour extraire les hydrocarbures du sol, à la fois dans des études en laboratoire et dans des projets de remédiation à l'échelle industrielle. Des solvants non polaires comprenant le 1- pentanol, le n-hexane, le toluène, le dichlorométhane et le benzène sont habituellement utilisés dans l'extraction de contaminants hydrophobes en raison de leurs caractéristiques lipophiles (Von Lau et al. 2014).

À ce jour, divers mélanges d'eau et de solvants organiques, notamment des alcools, des esters, des cétones, des alkyl amines et des aromatiques, ont été testés pour extraire les HAP du sol à l'échelle du laboratoire (Von Lau et al. 2014).

Bien que des solvants organiques tels que le dichlorométhane, le méthanol et des mélanges acétone / hexane aient démontré une efficacité d'extraction élevée, il a été constaté que les résidus de ces solvants augmentaient les niveaux de mutagénicité dans le sol. En plus d'être coûteux, la plupart des solvants organiques sont également inflammables ou extrêmement inflammables en raison de leur grande volatilité. Cette propriété indésirable augmente les risques de manipulation lors des processus de lavage de la terre ou d'extraction par solvant (Von Lau et al. 2014).

I.6.2 Les surfactants synthétiques

La capacité des surfactants à solubiliser des composés relativement insolubles est bien connue et a été largement exploitée dans de nombreuses industries.

Les tensioactifs sont introduits dans les systèmes de lavage des sols en tant qu'additifs pour contrer la faible solubilité dans l'eau et améliorer l'efficacité d'extraction des hydrocarbures du sol en utilisant de l'eau (Von Lau et al. 2014).

Les surfactants sont des amphiphile contenant une structure hydrophobe et hydrophile au même temps et peuvent être classés comme cationiques, anioniques, non ioniques ou zwitterionique (amphotère) en fonction du type de groupement fonctionnel de leurs tête (Mao et al. 2015).

Noter qu'en général, les agents tensio-actifs non-ioniques sont choisis au détriment des agents tensioactifs cationiques et anioniques en raison de leurs capacités de solubilisation plus élevées et de leur coût réduit. Ainsi, l'efficacité du tensioactif dépend fortement du poids moléculaire, puis de l'hydrophobicité des hydrocarbures (Von Lau et al. 2014).

L'un des points faibles du recours à des tensioactifs chimiques est l'adsorption du tensioactif lui-même sur la matrice du sol. Cela entraîne une autre contamination qui implique la nécessité de les retirer du sol traité à cause des effets néfastes de leurs résidus dans le sol. Toutefois, l'utilisation de biosurfactants non toxiques pourrait augmenter la biodisponibilité et la biodégradabilité des hydrocarbures (Khalladi et al. 2009).

I.6.3 Les biosurfactants

Semblables aux tensioactifs synthétiques, les biosurfactants sont des composés amphiphiles mais d'origine microbienne et produits à partir de ressources renouvelables. Les biosurfactants microbiens présentent un avantage supplémentaire par rapport aux agents de surface chimiques en raison de leur biodégradabilité, de leur sécurité écologique et de leur faible toxicité (Von Lau et al. 2014). Les résidus de biosurfactants peuvent poser moins de toxicité sur les sols traités, mais la plupart des biosurfactants présentent également d'autres limitations rencontrées avec les tensioactifs synthétiques, telles que l'adsorption sur le sol (Von Lau et al. 2014).

En raison de préoccupations environnementales, les cyclodextrines (CD) ont été proposées comme une alternative non toxique et biodégradable aux solvants organiques et aux tensioactifs pour éliminer les HAP des sols contaminés. Issue de la dégradation microbienne de la cellulose, ces petites molécules stables consistent en une cavité de faible polarité, qui est connu pour piéger de nombreux composés organiques dans leurs cycles. Cette fonctionnalité fournit des CD avec une plus grande capacité de solubilisation des polluants hydrophobes tels que les HAP. En raison de leur petite taille, les CD sont également capables de circuler dans les milieux poreux tels que le sol (Von Lau et al. 2014).

La combinaison de différents types de tensioactifs peut avoir un effet synergique sur les solutions de lavage. Par conséquent, l'utilisation de tensioactifs mixtes pour la remédiation des

sols est très courante. Par exemple, un mélange de tensioactifs ioniques et non ioniques tend à avoir un effet de solubilisation plus fort que les tensioactifs simples, car les tensioactifs non ioniques dispersent les tensioactifs ioniques et réduisent dans une certaine mesure la répulsion électrostatique entre les molécules de tensioactifs ioniques. Par conséquent, une petite quantité de tensioactif non ionique dans les solutions de tensioactifs ioniques peut diminuer de manière significative la concentration micellaire critique du système de tensioactifs mélangé. En outre, un mélange approprié de plusieurs tensioactifs pourrait inhiber l'adsorption de tensioactifs individuels sur le sol, de sorte que la perte de tensioactif causée par l'adsorption sur le sol dans un système mixte est relativement faible (Mao et al. 2015).

Plusieurs études ont été menées pour déterminer l'efficacité avec laquelle différents surfactants éliminent le pétrole brut des sols contaminés par un procédé de lavage des sols. (Urum et al. 2006) ont comparé l'efficacité de différentes solutions de tensioactifs : le Sodium Dodécyl Sulfate (SDS), le biosurfactant Rhamnolipid et la Saponine. Les résultats ont montré que le SDS éliminait le plus de pétrole brut du sol, suivi par le Rhamnolipid et ensuite de la saponine. Cependant, les différents tensioactifs ont montré des préférences quant aux composants du pétrole brut qu'ils retiraient du sol contaminé. Le SDS élimine plus d'aliphatiques que d'hydrocarbures aromatiques, tandis que la saponine élimine les hydrocarbures aromatiques préférentiellement par rapport aux hydrocarbures aliphatiques.

Selon (Pacwa-Płociniczak et al. 2011) les meilleurs surfactants pour la récupération de pétrole sont les Glycolipides avec ses deux classes Rhamnolipid et Sophorolipid, ce qui confirme les résultats trouvés par (Chin-Chi 2009) qui ont étudié la capacité d'élimination des hydrocarbures de pétrole totaux (HPT) du sol par deux classes de surfactants : des biosurfactants. Et des surfactants synthétiques. Les résultats ont montré que les biosurfactants possèdent une efficacité d'élimination de la HPT bien supérieure à celle des synthétiques examinés. Avec l'utilisation de 0,2 % en masse de Rhamnolipid, surfactine, Tween 80 et de Triton X-100, l'élimination de la HPT d'un sol contaminé avec environ de 9000 mg de HPT / kg de sol sec était de 63%, 62%, 40% et 35%, respectivement.

(Soufiane et al. 2019) ont montré lors de l'étude de la cinétique de désorption des hydrocarbures à partir des sols contaminés, que les surfactants anioniques sont des dépolluants

efficaces, et le Sodium dodécyl benzenesulfonate (SDBS) est plus efficace que Sodium dodécyl sulfate (SDS) en termes de performance. Ils ont indiqué également que la cinétique de désorption dépendait du type de sable, de l'âge de la contamination et de la nature des agents tensio-actifs.

I.6.4 Mécanismes de lavage du sol en présence de tensioactif :

Les tensioactifs améliorent l'élimination de l'huile lors du lessivage du sol grâce à deux mécanismes généralement connus sous le nom de mobilisation et de solubilisation (Mao et al. 2015). A des faibles concentrations, les tensioactifs existent uniquement sous forme de monomères et aucune amélioration de la solubilité dans l'huile n'est généralement observée. Ces monomères s'accumuleront aux interfaces présentes dans le système telles que l'air-eau, l'huile-eau, le sol-eau. Au fur et à mesure que les zones interfaciales sont satisfaites et que la concentration en tensioactif augmente, les monomères s'agrègent pour former des micelles. Les micelles sont généralement de forme sphérique et peuvent être constituées de plusieurs centaines de monomères tensioactifs individuels. Dans l'eau, les molécules de surfactant forment des micelles de telle sorte que l'extrémité hydrophile de la molécule fait face à l'eau et que l'extrémité hydrophobe de la molécule est tournée à l'opposé de l'eau.

- **La mobilisation**

Le phénomène associé au mécanisme de mobilisation est la réduction de la tension superficielle et interfaciale, la réduction de la force capillaire, la mouillabilité et la réduction de l'angle de contact des systèmes. Le mécanisme de mobilisation se produit à une concentration inférieure au tensioactif CMC (Mao et al. 2015). Les monomères tensioactifs s'accumulent aux interfaces sol-huile et sol-eau et augmentent l'angle de contact entre le sol et l'huile (c'est-à-dire modifient la mouillabilité du système). Les tensioactifs en contact avec le système sol-huile augmentent l'angle de contact et réduisent la force capillaire qui maintient ensemble l'huile et le sol en raison de la réduction de la tension interfaciale. Les molécules de tensioactif adsorbées à la surface de l'huile provoquent une répulsion entre le groupe de tête de la molécule de tensioactif et les particules du sol, favorisant ainsi la séparation de l'huile du sol (Urum 2004).

- **Solubilisation**

Comme mentionné précédemment, l'intérieur d'une micelle constitue un environnement compatible pour les molécules organiques hydrophobes. Le processus de partition de ces molécules dans une micelle est connu sous le nom de solubilisation.

L'intérieur d'une micelle est une phase non polaire et peut dissoudre des quantités appréciables de solutés non polaires qui sont pratiquement insolubles dans les solutions aqueuses normales. Le pouvoir de solubilisation de tout tensioactif dépend de la capacité du tensioactif à augmenter la solubilité apparente de l'huile en phase aqueuse. Lorsque le nombre de micelles en solution augmente, la solubilisation augmente. Ainsi, des concentrations bien supérieures à la CMC sont nécessaires pour que cette amélioration soit significative (Urum 2004).

I.7 Les émulsions

La formation des émulsions lors du lavage des sables huileux est inévitable selon certains auteurs (Ould Saadi and Dounit 2014). L'agitation favorise l'apparition de ces émulsions qui se positionnent entre la couche de sable et la couche d'eau. Son épaisseur est d'autant plus importante que la vitesse d'agitation ou la température est élevée.

I.7.1 Définition :

Les émulsions sont un exemple de colloïdes métastables. Elles sont généralement constituées de deux fluides non miscibles, l'un dispersé dans l'autre. Elles sont obtenues par cisaillement de deux fluides non miscibles conduisant à la fragmentation d'une phase dans l'autre (Leal-Calderon et al. 2007). Lorsqu'un liquide est dispersé dans l'autre, les petites gouttelettes fournissent une grande surface d'interface et donc une plus grande énergie libre d'interface dans le système. Avec deux liquides purs, les gouttelettes peuvent fusionner rapidement et deux phases séparées se formeront finalement, ce qui minimisera la zone interfaciale.

Plusieurs classes d'émulsions peuvent être distinguées basé sur les gouttelettes liquides (la phase dispersée) qui sont dispersées dans un milieu liquide (la phase continue): huile dans eau (H / E), eau dans huile (E / H) et huile dans huile (H / H) (Leal-Calderon et al. 2007). D'après la taille des gouttelettes de la phase dispersée, les émulsions sont classées en macroémulsions (de nature opaque et ont une plage de taille de gouttelettes de 0,2 à 50 μm) ou en microémulsions (transparentes ou semi-transparentes avec une plage de taille de particules de 0,01 à 0,02 μm) (Urum 2004).

Les émulsions peuvent être considérées comme une solubilisation de la phase dispersée dans la phase continue. Cette solubilisation repose sur le recouvrement de l'interface par des tensioactifs qui s'opposent à la coalescence des gouttelettes de phase dispersée. La présence de tensioactifs peut stabiliser l'émulsion en réduisant la tension interfaciale et en diminuant le taux de coalescence. De telles émulsions sont des macroémulsions pour les distinguer des microémulsions thermodynamiquement stables (Urum 2004).

Les applications de tensioactifs dans le traitement des sites contaminés par le pétrole montrent souvent la possibilité que les tensioactifs aient tendance à former spontanément des émulsions

entre l'interface du pétrole et de l'eau. Ce comportement a des effets à la fois positifs et négatifs sur le processus de décontamination. L'émulsion facilite le processus de remédiation en augmentant la surface entre l'eau et l'huile. Cela permet au tensioactif de réagir plus facilement en absorbant l'huile à l'intérieur des micelles, augmentant ainsi la solubilité des mélanges. Si le flux d'émulsions est transporté facilement par le tensioactif, il facilitera l'élimination de la combinaison micelle-huile du sol. Cependant, l'émulsion entravera la progression de la décontamination si la viscosité de l'émulsion devient trop épaisse. Cela agira comme une barrière qui isole l'huile du tensioactif. Il peut également obstruer les espaces poreux dans les sols à grains fins, empêchant ainsi l'extraction rapide du mélange micelle-huile (Urum 2004). Ce problème est souvent pris en compte dans les traitements de récupération d'huile améliorée (EOR).

I.7.2 Méthodes de dégradation des émulsions :

La destruction des émulsions peut se faire selon deux mécanismes distincts. Le premier, appelée mûrissement d'Ostwald, est la croissance d'une gouttelette d'émulsion au détriment d'une plus petite en raison de la différence de potentiel chimique du matériau à l'intérieur des gouttelettes. Cette différence provient de la différence de rayon de courbure des gouttes. Alternativement, on peut considérer le processus uniquement en termes de réduction de l'énergie libre du système par la destruction de la zone interfaciale. Dans l'ensemble, l'effet est une augmentation du rayon moyen des gouttelettes d'émulsion avec le temps, car les gouttelettes plus petites se dissolvent et redéposent leur matériau sur les gouttelettes plus grosses (Taylor 1998). L'autre mécanisme, appelé coalescence, consiste en la rupture du mince film liquide qui se forme entre deux gouttelettes adjacentes. Cette rupture nécessite la formation d'un trou dans le film mince qui grossit ensuite, entraînant la fusion de deux gouttelettes adjacentes. Ceci conduit finalement à une destruction totale du système dispersé, puisque deux phases non miscibles macroscopiques sont récupérées. La durée de vie des émulsions est augmentée par la présence d'espèces tensio-actives, connues pour couvrir les interfaces et retarder la coalescence et le mûrissement d'Ostwald. En fait, la métastabilité des émulsions est fortement corrélée à la présence de ces espèces tensioactives à leurs interfaces. Parce que la durée de vie de ces matériaux peut devenir importante (plus d'un an), ils

deviennent de bons candidats pour diverses applications commerciales (Leal-Calderon et al. 2007).

Les tensioactifs jouent un rôle majeur dans la formation des émulsions, en diminuant la tension interfaciale, la pression est réduite, ce qui permet de réduire le stress nécessaire à la rupture d'une goutte. Les tensioactifs empêchent également la coalescence des gouttes nouvellement formées (Tadros 2013).

I.7.3 La stabilité d'émulsions :

La stabilité des émulsions est fortement affectée, par la nature des composants, la fraction volumique de la phase dispersée, le rapport en poids huile / agent tensioactif, la présence d'additifs et la température.

Le type d'émulsifiant le plus simple qui joue le rôle d'un stabilisateur est constitué par des ions tels que OH^- qui peuvent être spécifiquement adsorbés sur la gouttelette d'émulsion, produisant ainsi une charge. Une double couche électrique peut être produite, laquelle fournit une répulsion électrostatique. Clairement, ce processus n'est pas pratique. Les émulsifiants les plus efficaces sont les tensioactifs non ioniques qui peuvent être utilisés pour émulsionner H/E ou E/H. En outre, ils peuvent stabiliser l'émulsion contre la floculation et la coalescence. Des tensioactifs ioniques tels que le dodécyl sulfate de sodium (SDS) peuvent également être utilisés comme émulsifiants (pour H/E), mais le système est sensible à la présence d'électrolytes. Des mélanges de tensioactifs, par exemple ioniques et non ioniques, ou des mélanges de tensioactifs non ioniques peuvent être plus efficaces dans l'émulsification et la stabilisation de l'émulsion (Tadros 2013).

Selon J. Czarnecki, qui a étudié la stabilité de l'eau dans une émulsion obtenue à partir d'hydrocarbures récupérés à partir de sables bitumineux, rapporté que une fraction d'asphaltène est responsable de la stabilité de l'émulsion (Sjöblom 2001).

Les particules solides qui peuvent s'accumuler à l'interface H / E peuvent également être utilisées pour la stabilisation de l'émulsion. Celles-ci sont appelées émulsions de Pickering, les particules étant partiellement mouillées par la phase huileuse et par la phase aqueuse (Tadros 2013).

I.8 Généralité sur la fluidisation liquide – solide

I.8.1 Introduction

Dans cette partie, les principes de la fluidisation d'un solide granulaire par un liquide dans une colonne (fluidisation unidimensionnelle) sont discutés en détail.

La fluidisation liquide-solide a été appliquée il y a plus de 100 ans pour le lavage à contre-courant des filtres à sable utilisés dans le traitement de l'eau, ainsi que pour la catalyse industrielle. Le premier brevet industriel date de 1910. Les systèmes biphasés solide-gaz ont connu un développement rapide au cours des années 1920-1950, principalement pour la gazéification du charbon et le craquage du pétrole (Niven 1998).

La fluidisation liquide-solide est généralement définie comme étant la mise en suspension de particules solide granulaire par un liquide s'écoulant de manière ascendante dans une colonne (Sellami 2018). Un lit fonctionnant à des débits inférieurs à ceux nécessaires à la fluidisation est souvent appelé un lit sous-fluidisé ou fixe. En fait, la fluidisation apparaît entre des débits limites correspondant à la fin du lit fixe et au début de l'entraînement des particules.

La fluidisation peut être classée en fonction du nombre de phases présentes ; ainsi, la fluidisation en deux phases implique un solide et un fluide ; la fluidisation en trois phases implique un solide et deux fluides ; et la fluidisation en quatre phases, implique un solide et trois fluides, généralement deux liquides et un gaz. Si plus d'un fluide est présent, le fluide dominant est appelé la phase continue et le fluide mineur la phase dispersée. Dans le présent contexte, le contaminant est considéré comme une phase dispersée (Niven and Khalili 1998a).

Lors de l'écoulement ascendant d'un liquide à travers un lit de particules, quatre stades peuvent être observés suivant le débit du fluide : Pour les faibles débits, le lit reste fixe (sa hauteur reste constante) et la chute de pression augmente en fonction de débit. Lorsque le débit augmente jusqu'à une certaine vitesse au minimum de fluidisation, des frémissements commencent à apparaître au sein du lit et la chute de pression devient constante et égale au poids apparent du lit. Ce point correspond à la limite entre le lit fixe et le lit fluidisé : c'est le minimum de fluidisation. Quand la vitesse du liquide devient plus importante que la vitesse au minimum de fluidisation, la hauteur du lit augmente en fonction du débit et donc la distance moyenne entre

chaque particule augmente. Les particules sont mises en suspension par le liquide. Lorsque le débit devient très important et que la vitesse du liquide devient supérieure à la vitesse terminale de chute des particules, celles-ci sont entraînées par le liquide hors de la colonne de fluidisation (Sellami 2018). Un diagramme schématique de fluidisation à deux phases est présenté à la Figure I-2.

Ergun (1952) a donné la perte de charge par unité de longueur de lit fluidisé, $\Delta P / L$, lorsque la perte de pression est due aux pertes d'énergie visqueuses et cinétiques :

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{150 (1-\varepsilon_c)^2}{\varepsilon_c^3} \frac{\mu_c}{\phi_p^2 d_p^2} U_w + \frac{1,75(1-\varepsilon_c)}{\varepsilon_c^3} \frac{\rho_c}{\phi_p d_p} U_w^2 \quad (I-1)$$

Où μ_c : viscosité dynamique en phase continue ; ϕ_p : facteur de forme des particules (sphéricité); d_p : diamètre de la particule; ρ_c : densité de phase continue et ε_c : porosité ou vide de la phase continue. Le facteur de forme ϕ_p est défini de telle sorte que $\phi_p d_p$ donne le diamètre de la sphère de volume équivalent.

En plus de la vitesse et de la densité du fluide, la fluidisation dépend essentiellement des caractéristiques des particules solides : la taille, la densité et la forme.

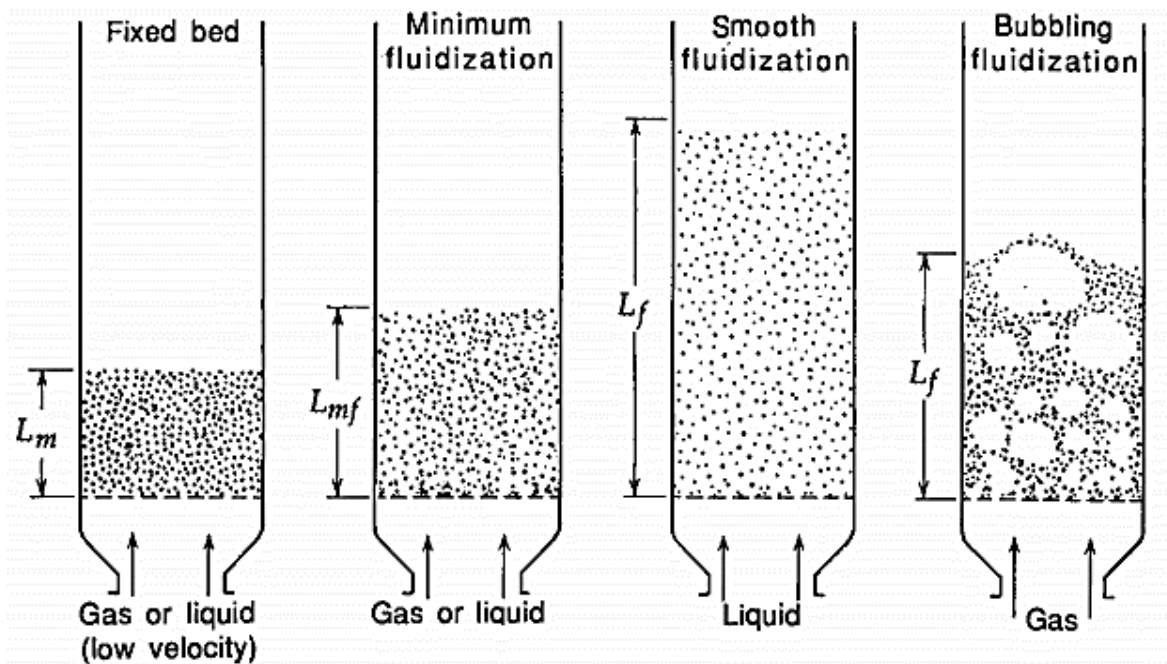


Figure I-2 La fluidisation à deux phases, montrant l'effet de minimum de fluidisation, et l'expansion du lit avec l'augmentation de la vitesse superficielle du fluide d'après (Kunii, D., Levenspiel 1969)

La fluidisation permet de mettre en contact la totalité de la surface de la particule avec le fluide et d'augmenter ainsi les échanges thermiques et massiques entre les différentes phases par rapport aux lits fixes.

I.8.2 Caractérisation des particules.

La caractérisation des particules est importante dans tous les aspects de la production, de la fabrication, de la manipulation, du traitement et des applications liées aux particules. La caractérisation des particules est la première tâche nécessaire dans un processus impliquant des particules solides. La caractérisation requise inclut non seulement les paramètres statiques intrinsèques (tels que la taille, la densité, la forme et la morphologie), mais également leur comportement dynamique en relation avec l'écoulement du fluide (tels que le coefficient de traînée et la vitesse terminale) (Yang 2003).

I.8.2.1 La taille des particules

La taille des particules est une ou plusieurs dimensions linéaires définies de façon appropriée pour caractériser une particule individuelle. La taille des particules sphériques peut être mesurée sans ambiguïté. Cependant, des questions se posent avec les particules non sphériques. On peut définir la taille des particules non sphériques de plusieurs manières par de nombreux diamètres qui caractérisent les particules irrégulières.

- **Diamètre en volume :**

Le diamètre en volume, d_v , est défini comme le diamètre d'une sphère ayant le même volume que la particule et peut être exprimé mathématiquement en tant que :

$$d_v = \left(\frac{6V_p}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I-2})$$

Où V_p représente le volume de la particule

- **Diamètre en surface :**

Le diamètre de surface, d_s , est défini comme le diamètre d'une sphère ayant la même surface que la particule. Mathématiquement, il peut être démontré comme :

$$ds = \left(\frac{S_p}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I-3})$$

Avec S_p représenté la surface de particule

- **Diamètre en surface-volume :**

Le diamètre surface-volume, d_{sv} , également appelé diamètre de Sauter, est défini comme le diamètre d'une sphère ayant le même rapport surface extérieure / volume que la particule. Cela peut être exprimé comme :

$$d_{sv} = \frac{6v_p}{S_p} = \frac{d_v^3}{d_s^2} \quad (\text{I-4})$$

- **Diamètre du tamis :**

Le diamètre du tamis, d_A , est défini comme la largeur de l'ouverture carrée minimale dans le tamis à travers laquelle la particule passera.

- **Diamètre de Stokes :**

Le diamètre de Stokes, d_{st} , est le diamètre en chute libre de la particule dans la région de la loi de Stokes et peut être calculé à partir de:

$$d_{st} = \sqrt{\frac{18\mu U_t}{(\rho_p - \rho_f)g}} \quad (\text{I-5})$$

Avec U_t c'est la vitesse terminale de la particule

I.8.2.2 La sphéricité de particule

Puisque la particule idéale est sphérique, Wadell (1933) a proposé le « degré de sphéricité vraie » défini comme :

$$\phi = \frac{\text{La surface d'une sphère ayant le même volume que la particule}}{\text{Surface de la particule}} \quad (\text{I-6})$$

$$\phi = \left(\frac{d_v}{ds}\right)^2 = \frac{d_{sv}}{d_v} = \frac{\pi^{\frac{1}{3}}(6v_p)^{\frac{2}{3}}}{S_p} \quad (\text{I-7})$$

Le Tableau I-4 indique la sphéricité des particules non sphériques courantes.

I.8.2.3 La Densité de particules

Pour les particules non poreuses, la définition de la densité est la masse de la particule, m , divisée par son volume, V_p , comme :

$$\rho_p = \frac{m_p}{V_p} = \frac{\text{la mass de particule}}{\text{volume de la particule d non poreuse}} \quad (\text{I-8})$$

I.8.2.4 Le tamisage

Il est indispensable pour chaque processus de lavage de commencer par le tamisage, c'est la méthode la plus couramment utilisée pour classifier les poudres. Elle consiste à tamiser les particules à travers une série des cribles à maille normalisée par tamisage, rotation, agitation ou vibration.

Tableau I-4 La sphéricité de quelques courantes particules.

Matériel	Sphéricité
Sable	
Sable rond	0.86
Sable pointu	0.66
Grès concassé	0.8–0.9
Charbon	
Charbon pulvérisé	0.73
Charbon concassé	0.63–0.75
Charbon actif	0.70–0.90
Sel commun	0.84
Verre pilé	0.65
Gels de silice	0.70–0.90
Poudre de tungstène	0.89
Sillimanite	0.75
Blé	0.85

I.9 Dynamique des fluides pour une seule particule

Considérons une seule particule se déplaçant à une vitesse constante U_r par rapport à son fluide environnant immédiatement. Supposons aussi que le fluide est newtonien.

I.9.1 Le coefficient de traînée

Le coefficient de traînée est défini comme le rapport entre la force exercée sur la particule et la pression dynamique du fluide provoquée par l'écoulement du fluide multiplié par la surface projetée de la particule. Il est donné par l'équation ...

$$C_D = \frac{F}{\frac{1}{2}\rho_f U_r^2 A_p} \quad (\text{I-9})$$

Avec A_p : la surface projetée de particule

I.9.1.1 Pour les particules sphériques

Le coefficient de traînée dépend du nombre de Reynold de la particule (Re_p). On distingue trois régimes différents :

- **Le régime de Stokes :**

$$C_D = \frac{24}{Re_p} \quad \text{Pour } Re_p < 0,2 \quad (\text{I-10})$$

Dans ce régime, la viscosité du fluide est prépondérante avec $Re_p = \frac{U_r d_p \rho_f}{\mu}$ (I-11)

Où U_r c'est la vitesse superficielle, d_p le diamètre de la particule, μ est la viscosité dynamique et ρ_f la masse volumique du fluide

- **Le régime intermédiaire :**

$$C_D = f(Re_p) \quad \text{Pour } 0,2 < Re_p < 500 \quad (\text{I-12})$$

- **Le régime de la loi de Newton :**

$$C_D = 0,44 \quad \text{Pour } Re_p > 500 \quad (\text{I-13})$$

Dans le régime de la loi de Newton, C_D est relativement constant et la force F est due en grande partie à l'inertie du fluide plutôt qu'à la viscosité du fluide.

- **Expression empirique du coefficient de traînée**

Il existe plusieurs corrélations à utiliser dans différentes plages de nombres de Reynolds de particules. En 1986, Turton et Levenspiel ont proposé une seule corrélation applicable à l'ensemble des nombres de Reynolds et ont considérablement simplifié le calcul du coefficient de traînée d'une particule :

$$C_D = \frac{24}{Re_p} \left[1 + 0,173R_{ep}^{0,657} \right] + \frac{0,413}{1+16,300R_{ep}^{-1,09}} \quad (I-14)$$

I.9.1.2 Pour les particules non-sphériques

Haider et Levenspiel (1989) ont amélioré l'équation (I-14) pour couvrir les particules non sphériques et ont proposé :

$$C_D = \frac{24}{Re_p} \left[1 + (8,1716e^{-4,0655\phi})R_{ep}^{0,0964+0,5565\phi} \right] + \frac{73,69(e^{-5,0748\phi})R_{ep}}{Re_p+5,378e^{6,2122\phi}} \quad (I-15)$$

I.9.2 Vitesse terminale de chute libre

La vitesse terminale de chute libre d'une seule particule est une caractéristique intrinsèque de la particule. Son calcul et sa mesure sont aussi importants que d'autres propriétés intrinsèques de la particule, telles que la taille et la densité.

Pour les particules solides à faibles nombres de Reynolds ($Re_{ti} < 0, 1$ écoulement rampant), la vitesse terminale de chute est donnée par la loi de Stokes pour les particules sphériques :

$$U_r = U_t = \frac{d_p^2(\rho_p - \rho_f)g}{18\mu} \quad (I-16)$$

Ou par l'équation de Haider et Levenspiel (1989) :

$$U_t = \sqrt{\frac{4dp(\rho_p - \rho_f)g}{3\rho_f C_D}} \quad (I-17)$$

Pour les particules non sphériques on introduire le terme de sphéricité ϕ_p dans l'équation (I-16)

$$U_t = \frac{\phi_p^2 d_p^2(\rho_p - \rho_f)g}{18\mu} \quad (I-18)$$

I.10 Système multi-particulaire

Dans la plupart des applications, les systèmes et processus contiennent de grandes quantités de particules avec une certaine distribution de taille. Chaque taille peut également posséder une forme distinguée. Pour décrire correctement ces systèmes et processus de conception et d'analyse, ils doivent être correctement caractérisés pour refléter leurs potentiels physiques et chimiques.

- **Le diamètre moyen arithmétique**

La moyenne arithmétique est définie comme la somme de tous les diamètres divisés par le nombre total de particules :

$$\bar{d}_{av} = \frac{\sum_i n_i d_{p_i}}{\sum_i n_i} \quad (\text{I-19})$$

- **Le diamètre moyen de la surface**

Le diamètre moyen de la surface est le diamètre d'une particule sphérique hypothétique dont la surface multipliée par le nombre total de particules dans l'assemblage serait égale à la surface totale de l'assemblage. Il est exprimé mathématiquement par :

$$\bar{d}_S = \sqrt{\frac{\sum_i n_i d_{p_i}^2}{\sum_i n_i}} \quad (\text{I-20})$$

- **Le diamètre moyen en volume**

Le diamètre moyen en volume est le diamètre d'une particule sphérique hypothétique dont le volume multiplié par le nombre total de particules dans l'assemblage serait égal au volume total de l'assemblage.

$$\bar{d}_v = \sqrt[3]{\frac{\sum_i n_i d_{p_i}^3}{\sum_i n_i}} \quad (\text{I-21})$$

- **La moyenne volume-surface**

La moyenne volume-surface, également appelée moyenne de Sauter, est le plus souvent utilisé.

Elle définit la taille moyenne des particules en fonction de la surface spécifique par unité de volume ou par unité de poids (Yang 2003)

$$\bar{d}_{VS} = \frac{\sum_i n_i d_{pi}^3}{\sum_i n_i d_{pi}^2} = \frac{1}{\sum_i \frac{x_i}{d_{pi}}} \quad (\text{I-22})$$

Pour p fractions de la fraction massique X_i , et de diamètre $d_{pi} = \sqrt{d_{pi_1} d_{pi_2}}$ ou d_{pi_1} et d_{pi_2} sont les ouvertures nominales de tamis adjacents (Niven 1998).

I.10.1 La vitesse minimale de fluidisation

Lorsque la fluidisation est minimale, la pression équilibre exactement le poids apparent de la matière :

$$(1 - \varepsilon)(\rho_p - \rho)g = \frac{\Delta P}{L} \quad (\text{I-23})$$

Où ρ_p : densité de solide, ρ : densité de fluide et g : accélération due à la gravité.

Ergun (1952) a donné la vitesse minimale de fluidisation U_{mf} , comme la somme des chutes de pression dues aux pertes d'énergie visqueuse et cinétique, pour les particules dures, non poreuses, de taille, forme et densité uniformes, connaissant la porosité minimum de lit ε_{mf} , est donnée par l'équation largement acceptée d'Ergun (1952) :

$$(1 - \varepsilon_{mf})(\rho_p - \rho) = \frac{150(1 - \varepsilon_{mf})^2}{\varepsilon_{mf}^3} \frac{\mu U_{mf}}{\phi^2 d_p^2} + \frac{1,75(1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3} \frac{\rho U_{mf}^2}{\phi d_p} \quad (\text{I-24})$$

Ou sous la forme adimensionnelle (Wen and Yu 1966b):

$$\frac{1,75}{\varepsilon_{mf}^3 \phi} R_{emf}^2 + \frac{150(1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \phi^2} R_{emf} = Ar \quad (\text{I-25})$$

Où le nombre d'Archimède (Ar) est défini comme :

$$Ar = \frac{\rho(\rho_p - \rho)g d_p^3}{\mu^2} \quad (\text{I-26})$$

Et R_{emf} c'est le nombre de Reynolds des particules à la fluidisation minimale:

$$R_{emf} = \frac{\rho d_p U_{mf}}{\mu} \quad (\text{I-27})$$

La solution pour $U_{mf} > 0$ donne :

$$U_{m_f} = \frac{2\{-150\mu(1-\varepsilon_{m_f}) + \sqrt{[150\mu(1-\varepsilon_{m_f})]^2 + 7\rho\varepsilon_{m_f}^3\phi^3 d_p^3(\rho_p - \rho)g}\}}{7\rho\phi d_p} \quad (I-28)$$

Comme ε_{mf} , est lui-même une fonction de la vitesse, dans les études de génie chimique, il est habituel de simplifier (I-26) ou (I-29) en utilisant les "fonctions de vide" déterminées expérimentalement (Wen and Yu 1966a):

$$\frac{(1-\varepsilon_{m_f})}{\phi^2 \varepsilon_{m_f}^3} \approx 11 \quad (I-29)$$

$$\frac{1}{\phi \varepsilon_{m_f}^3} \approx 14 \quad (I-30)$$

Donnant, en termes adimensionnels:

$$R_{emf} = -33.7 + (33.7^2 + 0.0408Ar)^{1/2} \quad (I-31)$$

(Wen and Yu 1966a), cela peut être réduit à :

$$U_{m_f} = \frac{1}{\phi d_p} \{-33.7\mu + ([33.7\mu]^2 + 0.0408\rho(\rho_p - \rho)gd_p^3)^{1/2}\} \quad (I-32)$$

L'équation (I-31) (ou (I-32)) est généralement appelée "l'équation de Wen & Yu".

En négligeant les pertes d'énergie cinétique (le deuxième terme à droite de (I-25) ou (I-1)), les équations de Wen & Yu peuvent être simplifiées donnant la vitesse de fluidisation visqueuse superficielle minimale pour un lit fluidisé diphasique, $U_{mf(v)}$

$$U_{m_f(v)} = \frac{d_p^2 g(\rho_p - \rho)}{150\mu} \frac{\phi^2 \varepsilon_{m_f}^3}{(1-\varepsilon_{m_f})} \quad (I-33)$$

(Leva, 1959). En utilisant la fonction de vide de Wen & Yu (1966) (I-30a), cela se réduit à :

$$U_{m_f} = \frac{d_p^2 g(\rho_p - \rho)}{1650\mu} \quad (I-34)$$

L'équation (I-33) (ou (I-34)) est généralement appelée "l'équation de Leva" (Leva 1959). Ceci est valable pour une particule de nombre de Reynolds < 20 , et donc pour des sables

de quartz de moins d'environ 0,6 mm de diamètre (Niven and Khalili 1998a). Et c'est ce que nous utilisons pour nos expériences et calculs ultérieurs.

I.10.2 La mesure expérimentale de la porosité minimale

La mesure de minimum de porosité ε_{mf} s'effectue de manière optimale en fluidisant les particules en présence d'un liquide, par exemple de l'eau, puis en coupant rapidement le flux de liquide. Le volume de particules (m/ρ_p) divisé par le volume de lit effondré (AL_{mf}) représentant $(1 - \varepsilon_{mf})$. Suffisamment de particules doivent être utilisées, de sorte que, si D représente le diamètre de colonne de fluidisation et L la hauteur de lit, il faut que $L_{mf} \geq 2D$ (Yang 2003).

I.10.3 L'expansion du lit

Les différentes corrélations relatives à la dilatation du lit avec la vitesse superficielle du fluide peuvent être classées en trois groupes principaux. Le premier groupe est basé sur des corrélations donnant la dépendance entre U_0 la vitesse superficielle, U_t la vitesse terminale de chute libre d'une particule isolée et la porosité ε . Le modèle de Richardson et Zaki (1954) est le plus populaire dans ce groupe. Dans le deuxième groupe, la fonction de glissement utilisée pour le système multi-particule est utilisée. Elle est généralement donnée en fonction de Re et Ar . Les modèles de Ramamurthy et Subbaraju (1973) et de Riba et Couderc (1977) sont typiques pour ce groupe. Le troisième groupe est basé sur la dépendance entre ε et les principales variables du lit fluidisé, comme dans la corrélation de Wen et Yu (1966). Parmi toutes ces corrélations, le modèle de Richardson et Zaki est probablement le plus populaire en raison de sa simplicité et de son bon accord avec les données expérimentales.

$$\frac{U_0}{U_t} = \varepsilon^n \quad (I-35)$$

(Khan and Richardson 1989), examiné les différentes corrélations proposées expérimentalement et prenons on compte l'effet des parois et proposer une corrélation plus précise

$$\frac{4.8 - n}{n - 2.4} = 0.043 Ga^{0.57} \left[1 - 1.24 \left(\frac{d}{D} \right)^{0.27} \right] \quad (I-36)$$

Où « d » c'est le diamètre de particule, D le diamètre de colonne et l'indice de fluidisation n peut être déterminé à partir de ces corrélations :

$$Re < 0.2 \quad \longrightarrow \quad n = 4.65$$

$$0.2 < Re < 1 \quad \longrightarrow \quad n = 4.4 Re^{-0.03}$$

$$1 < Re < 500 \quad \longrightarrow \quad n = 4.4 Re^{-0.1}$$

$$Re > 500 \quad \longrightarrow \quad n = 2.4$$

II Chapitre 2

Matériel et méthodes

Dans ce chapitre, il sera question de la présentation des matériaux, des équipements et des méthodes expérimentales adoptées au cours de cette étude. Une description détaillée des différentes phases du processus de contamination et de lavage sera également présentée.

II.1 Le sable

Le sol utilisé pour toutes les expériences de cette étude a été collecté d'une zone non contaminée, à environ 20 km de la ville de Ouargla (31°54'09.2"N 5°08'12.7"E). Il s'agit donc d'un sol propre de nature sableuse identique dans sa constitution à celui trouvé dans les sites contaminés dans les régions Sahariennes.

Ce sol a été caractérisé, entre autre, en termes de distribution granulométrique, de diamètre moyen représentatif des particules et de vitesse minimale de fluidisation. Les résultats sont résumés dans le Tableau II-1. La méthode de caractérisation de quelques propriétés est discutée ci-dessous.

Tableau II-1 Quelques propriétés du sol utilisé. *En utilisant l'équation de (Leva 1959).

Répartition granulométrique	Sable gros (1,0 – 0,5 mm)	0,35 %
	Sable moyen (0,5 – 0,25 mm)	45,60%
	Sable fin (0,25 – 0,10 mm)	44,45%
	Sable très fin (0,10 – 0,05 mm)	8,86%
Texture	Sable fin	
D ₁₀ (µm)	126	
D ₆₀ (µm)	275	
Le diamètre moyen d _{sv} (µm)	199,78	
Le coefficient d'uniformité (d ₆₀ /d ₁₀)	2.18254	
La density (g/cm ³)	2,708	
Vitesse minimale de fluidisation théorique : U _{mf} (m/s) *	4,05*10 ⁻⁴	
Vitesse minimale de fluidisation expérimentale : U _{mf} (m/s)	3,3*10 ⁻³	

II.1.1 La distribution granulométrique

La caractérisation granulométrique a été menée au niveau de laboratoire de “*Génie de l’eau et de l’environnement en milieu saharien*” en utilisant la Tamiseuse (CISA - BA200N) montrée sur la Figure II-1. Il s’agit d’une tamiseuse électromagnétique numérique, avec des tamis de différentes ouvertures (\emptyset) (de 40, 63, 125, 250 et 500 μm). Elle intègre un système de contrôle numérique de l’amplitude et du temps de tamisage, de processus de tamisage continu et discontinu et un système qui ajuste la vibration en fonction du nombre de tamis.

L’analyse granulométrique a été faite en tamisant 500g de sol à travers les cinq tamis. Le temps de tamisage a été fixé à 7 min et l’amplitude maximale est de 2mm. Cette analyse a été répétée trois fois dans le but d’obtenir des valeurs fiables. Les résultats sont montrés dans le Tableau II-2 et la Figure II-2.



Figure II-1 Tamiseuse électromagnétique utilisé pour l’analyse du sol.

Tableau II-2 Répartition des fractions de sable sur les tamis.

Ouverture de tamis (μm)	Masse 1 (g)	Masse 2 (g)	Masse 3 (g)	Masse Moyenne (g)	% Retenu	% Passé
500	1,8	1,64	1,91	1,78	0,36	99,64
250	266,1	205	213	228,03	45,61	54,04
125	200,8	234	232	222,27	44,45	9,58
63	29,8	55,76	47,38	44,31	8,86	0,72
40	2	0,69	0,51	1,07	0,21	0,51

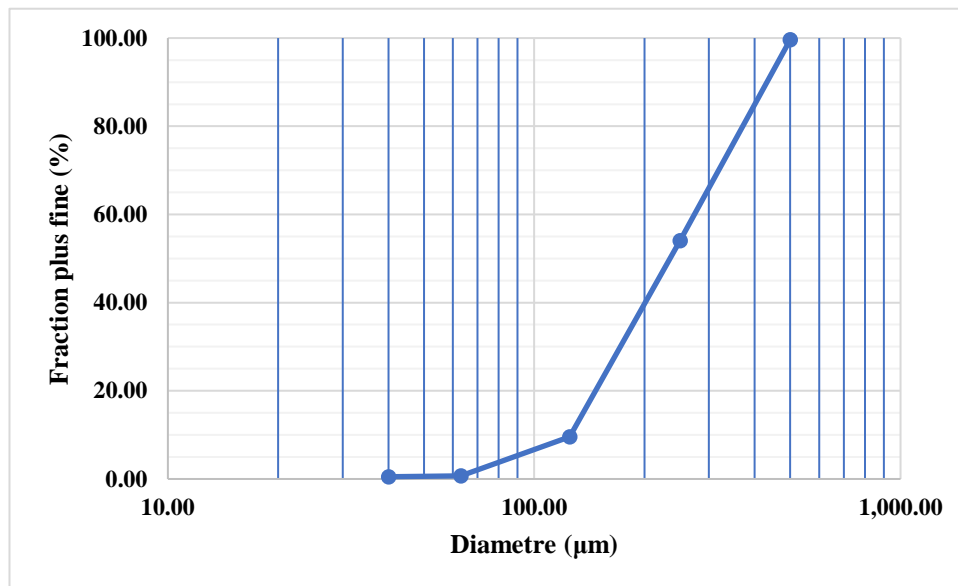


Figure II-2 : Distributions granulométriques du sol utilisé.

La distribution granulométrique du sol a été analysée pour déterminer plusieurs paramètres représentatifs qui sont : le diamètre effectif, d_{10} ; le diamètre passant à 60 %, d_{60} ; le diamètre de particule pondéré \bar{d}_{VS} (utilisé dans la littérature pour la fluidisation et défini par l'équation (I-26) du chapitre I); le coefficient d'uniformité ($Cu = d_{60}/d_{10}$) et enfin la valeur de la vitesse minimale de fluidisation calculée moyennant l'équation (I-34) (corrélation de Leva 1959, chapitre I).

II.1.2 La densité de sable

La densité est simplement calculée en divisant une masse connue de sable sur son volume. Le volume du sable a été trouvé en mesurant dans un tube calibré de 25 ml, le volume d'eau déplacée après avoir ajouté le sol dans ce tube. Cette technique simple est surtout applicable pour les solides présentant de faibles porosités internes tels que le sable. La densité a été trouvée à $2,796 \text{ g/cm}^3$ (voir Tableau II-1)

II.1.3 La vitesse minimale de fluidisation

Des tests préliminaires ont été effectués pour mesurer la vitesse minimale de fluidisation (U_{mf}) des particules de sol. Sa valeur est déterminée à partir du suivi de l'évolution de la perte de charge à travers le lit de particules en fonction de la vitesse du fluide. La masse de sable propre utilisée est de 400 g et le flux d'eau ordinaire employée est dirigé du bas vers le haut. En traçant la perte de charge en fonction de la vitesse de l'eau, le point où la perte de charge se stabilise correspond au passage du lit fixe au lit fluidisé et donc la vitesse à ce point correspond à la vitesse minimale de fluidisation (voir la Figure II-3).

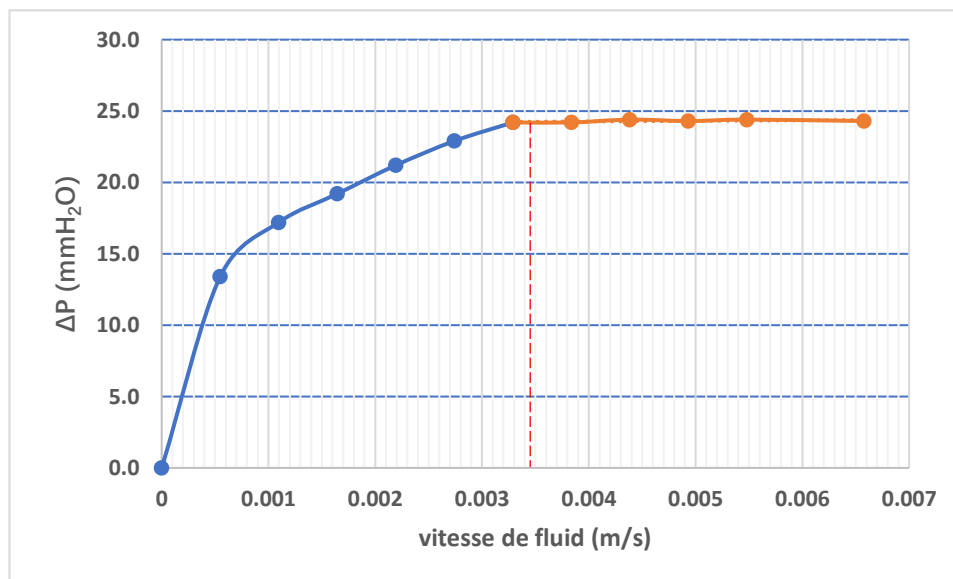


Figure II-3 : Variation de la perte de charge du lit de sable en fonction de la vitesse de l'eau.

II.2 Les contaminants

Le pétrole brut, acquis auprès de la société pétrolière algérienne (SONATRACH, HAOUUD BERKAOUI, Ouargla), a été récupéré du réservoir de stockage de l'étape finale avant l'expédition en raffinerie dans des bidons propres. Le pétrole brut algérien est léger et est de haute qualité en raison de sa très faible teneur en soufre et en minéraux (Ben Mya et al. 2018).

Le pétrole brut a été sélectionné comme contaminant pour représenter globalement les accidents de contamination importants dus à l'excavation, transport et aux fuites de canalisations. Quelques propriétés du pétrole brut utilisé sont présentées dans le Tableau II-3.

Tableau II-3 Caractéristiques physico-chimiques du mélange de bruts de Haoud Berkaoui et Benkahla

Propriété	Valeur
Densité à 15°C	0,8061
°API	43,9
Viscosité cinématique en cSt à : 20.0 °C	3,87
Tension de vapeur Reid (Kg/cm ²)	0,831
Teneur en soufre (% pds)	0,0754
Teneur en salinité (mg/l)	10,3
Pouvoir calorifique supérieur (Kcal/Kg)	11114

II.3 Le tensioactif

Dans les expériences où l'on utilise l'eau seulement comme solution de lavage, c'est l'eau du robinet ordinaire du laboratoire universitaire qui a été utilisée. Lors des expériences de lavage en utilisant une solution de surfactant, c'est le tensioactif anionique commercial « Texapon N70 » (Sodium Laureth Sulfate) acheté de BASF Allemagne, qui a été utilisé. Ce choix a été fait à cause de la disponibilité de ce produit et à cause aussi de son faible coût.

II.3.1 La concentration micellaire critique

La concentration micellaire critique (CMC) de TEXAPON N 70 a été déterminée expérimentalement en mesurant la tension superficielle d'une série des solutions de concentrations diluées à l'aide d'un tensiomètre (CAD instruments, Série 150, type TE-M,) par la méthode Du Noüy. Les mesures ont été réalisées au niveau du « *Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico Chimiques* » CRAPC Ouargla. La valeur de la CMC a été trouvée par la méthode classique de tracé des tensions superficielles par rapport aux concentrations de la solution. Ceci est montré sur la Figure II-4.

Le Tableau II-4 liste certaines propriétés clés de Texapon, et la Figure II-5 représente schématiquement sa structure chimique.

Tableau II-4 Quelques propriétés du surfactant

Nom commercial	Dénomination chimique	Masse moléculaire	PH	CMC
TEXAPON® N 70	Sodium Laureth Sulfate (SLES)	382 g/mol	7.0 – 9.0	200 mg/L

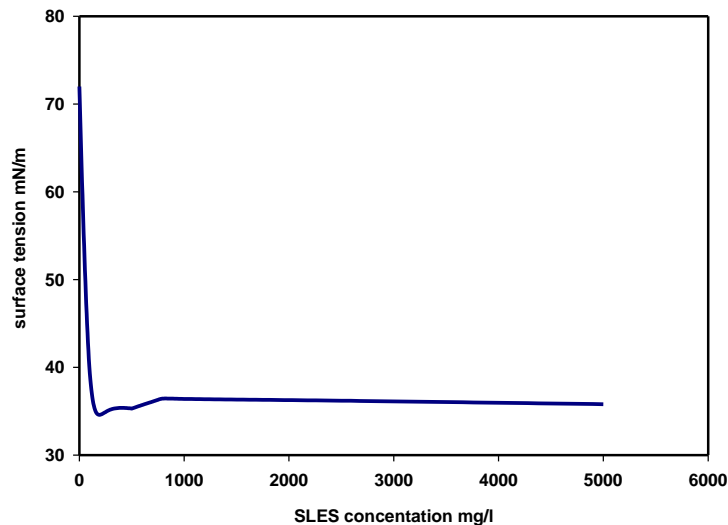


Figure II-4 la tension superficielle en fonction de la concentration de SELS

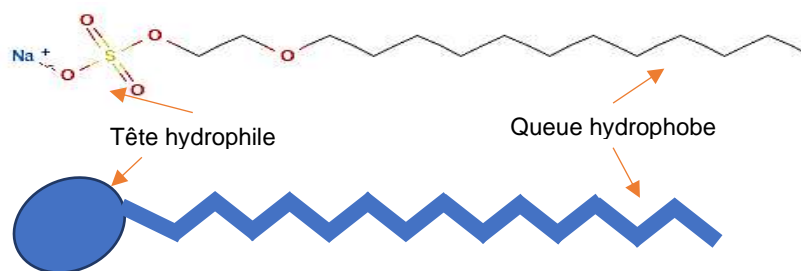


Figure II-5 La structure chimique du Texapon.

II.3.2 L'adsorption de TEXAPON N 70

Une brève expérience a été réalisée pour avoir un aperçu de l'étendue de l'adsorption de TEXAPON N 70 sur la matrice de sable propre. Le but des expériences était l'étude de l'adsorption de deux niveaux de concentration de TEXAPON N 70 (1/2 CMC et 1 CMC), sur trois fractions sableuses différentes, à savoir du sable grossier, moyen et fin avec un diamètre moyen de 0,25, 0,125, 0,063 mm respectivement.

Environ 10 g de chaque fraction a été pesés et placés dans des flacons en verre avec 90 g de solution de TEXAPON N 70 a la concentration souhaitée (1/2 ou 1 CMC). Les flacons ont été agités pendant 30 min et laissés pour 24 h à l'air libre (température ambiante et pression atmosphérique) afin d'avoir l'équilibre. Pour déterminer la quantité adsorbée de TEXAPON N 70, un échantillon a été prélevé de chaque flacon et centrifugé à 1000 tr/min pendant 20 min. Le surnageant a été analysé à l'aide d'un spectrophotomètre UviLine 9400C. L'appareil a été préalablement calibré à une longueur d'onde de 292 nm. L'adsorption du tensioactif a été calculée comme suit

$$m_s = (C_0 - C_e)V_0 * 100$$

Où m_s est la masse de tensioactif adsorbé (mg/kg de sable propre), C_0 est la concentration initiale de tensioactif dans la solution (mg/L), C_e représente la concentration de tensioactif dans la solution après avoir atteint l'équilibre (mg/L), V_0 est le volume de solution ajouté (L).

À l'équilibre, l'absorbance a été mesurée, et la concentration C_e est calculée à partir de l'équation de la courbe d'étalonnage. La Figure II-6 représente la courbe d'étalonnage (traçant l'absorbance par rapport à différentes concentrations de surfactant) de l'équation $y = ax + b$. L'interception non nulle est due à la bruit instrumental et l'erreur expérimentale aléatoire. Ainsi,

la courbe d'étalonnage ne fonctionne que pour la plage de concentration que nous avons prise pour tracer le graphe (18 to 290 mg/l).

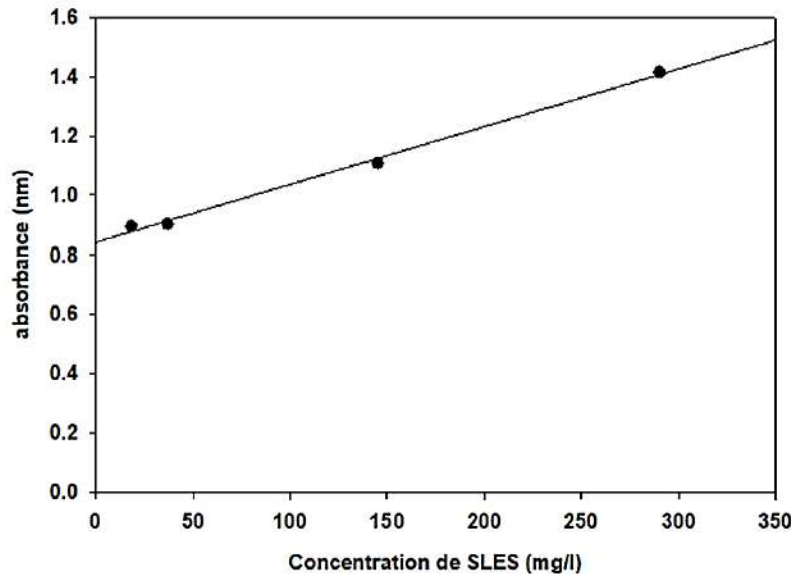


Figure II-6 la courbe d'étalonnage (absorbance en fonction de concentration de tensioactif)

II.4 Le banc d'essais

Les expériences de lavage des sables contaminés ont été réalisées au niveau du laboratoire universitaire de génie des procédés, en utilisant l'appareil de fluidisation (GUNT Hamburg CE220, Allemagne). Ce banc d'essais contient deux colonnes amovibles en plexiglas où se déroulent les tests (gaz-solide et liquide-solide). Les colonnes possèdent des diamètres internes de 44 mm et des longueurs de 550mm. Une pompe à membrane distribue l'eau en bas de la colonne d'essai à partir d'un réservoir de stockage. L'eau s'écoule vers le haut à travers une plaque poreuse en métal fritté. L'échantillon de sol est placé sur la plaque de métal fritté. Si la vitesse de l'eau est inférieure à la vitesse minimale de fluidisation, l'écoulement ne fait que traverser un lit des particules fixe. À des vitesses plus élevées, le lit est mis en mouvement de sorte que les particules de sol individuelles sont suspendues par le fluide. Si l'on augmente encore la vitesse, les particules sont évacuées du lit fluidisé : l'entraînement s'effectue. Un filtre en tête de colonne d'essai retient ces particules. L'effluent de la colonne passe ensuite par une ampoule à décanter où l'on procède à la séparation de l'huile entraînée de l'eau avant de recycler cette dernière dans le réservoir de stockage. Un manomètre est monté pour mesurer la chute de pression à travers le lit. Le débit est réglé par des vannes et peut être lu sur des débitmètres.

Une image du banc d'essai est représentée sur la Figure II-7, et l'ensemble du montage est illustré schématiquement dans la Figure II-8.

Concernant le système de chauffage employé lors des expériences investiguant l'effet de la température, nous avons utilisé un thermoplongeur associé à une carte Arduino. Elle est programmée pour allumer ou éteindre le thermoplongeur en fonction de la température de consigne de l'eau mesurée à l'aide d'un capteur de température (IteadStudio DS18B20) de ± 0.5 °C de précision, le montage est montré dans la Figure II-9. Le programme a été conçu pour maintenir la température de la solution de lavage à une valeur fixe (30, 40, et 50°C). La sonde de température et le thermoplongeur ont été immergés dans le réservoir. L'Arduino a été programmé pour indiquer la température de la solution de lavage toutes les secondes sur l'ordinateur, allumer le thermoplongeur lorsque la température est inférieure au seuil indiqué et l'éteindre lorsqu'elle atteint la consigne. Avec cette méthode, la température au cours de chaque expérience a été bien contrôlée à en juger par les valeurs des écart-types qui étaient compris entre 0,42 et 1,55 °C.



Figure II-7 : a. Image de face de l'appareil de fluidisation, b. image latérale de l'appareil de fluidisation montrant le réservoir d'eau et l'ampoule de décantation

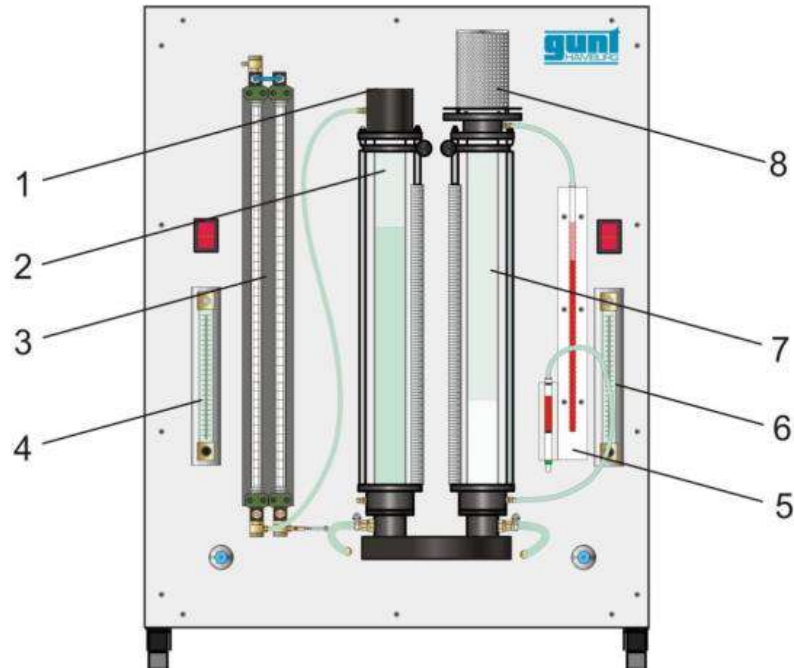


Figure II-8 appareil de fluidisation utilisé pour les expériences de lavage des sols, avec 1. Trop-plein d'eau 2. Colonne pour les essais liquide-solide 3. Manomètre 4. Débitmètre pour les liquides 5. Manomètre 6. Débitmètre pour le gaz 7. Colonne pour les essais gaz-solide 8. Filtre.

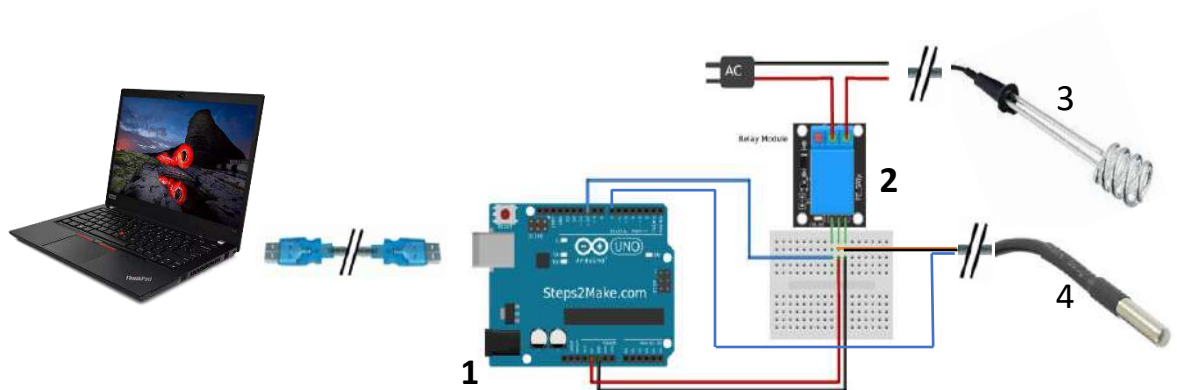


Figure II-9 : Circuit du système de chauffage de la solution de lavage : 1. carte d'Arduino, 2. Module de relais, 3. Thermoplongeur, 4. Capteur de température.

II.5 Procédures expérimentales.

II.5.1 Procédure de contamination du sable.

Le sable collecté a été préalablement filtré à travers un tamis de 2 mm pour éliminer les matières grossières. La contamination artificielle d'une quantité suffisante de sable pour toutes les expériences a été réalisée au laboratoire en plusieurs étapes. Au cours de chaque étape, une masse de 500 g de sable ont été soigneusement mélangés avec 25 g de pétrole brut pour atteindre la concentration souhaitée (50 000 mg/kg). Le mélange a été réalisé dans un récipient rond en plastique préalablement nettoyé en le secouant vigoureusement manuellement puis en mélangeant à l'aide d'une spatule métallique pour assurer l'homogénéité. L'ensemble du sol contaminé a été laissé à l'air libre, exposé à l'altération naturelle pour une période d'environ une année. Le processus d'altération naturel a alors eu lieu, y compris l'exposition au vent et à des températures élevées dépassant parfois 50°C pendant les mois d'été.

La contamination a concerné toutes les fractions granulométriques du sable pour simuler la contamination dans les situations réelles. De plus, la période d'une année a été choisie pour imiter les situations réelles. En effet, dans la réalité, souvent les sites de contamination réels restent un an et plus avant que la dépollution ne commence.

II.5.2 Procédé de lavage.

Pour toutes les expériences, 200 g de sol contaminé ont été mis dans la colonne, ensuite, après le conditionnement de l'appareil, on démarre la pompe pour fournir la solution de lavage en bas de colonne (voir Figure II-10) à un débit suffisant pour fluidiser le sable. Tout au long des expériences, des efforts considérables ont été déployés pour s'assurer que les fuites d'eau sont négligeables à travers les différentes jonctions entre les tubes, le débitmètre et la colonne, et le manomètre et la colonne aussi, ce qui a parfois nécessité l'abandon de plusieurs expériences. La Figure II-10 représente un schéma descriptif du procédé utilisé.

À la fin de chaque expérience, tout produit flottant à la surface de l'eau est collecté, la solution de lavage recyclée ou jetée, le sol collecté sur une plat métallique et mélangé soigneusement à l'aide d'une spatule métallique, ensuite séché à l'air pendant au moins 24 heures puis séché au four à 105 °C pendant une durée d'une à deux heures. L'échantillon de

sol est ensuite homogénéisé et préparé pour le processus d'extraction. Pour éviter la contamination croisée entre les expériences, la colonne et ses composants sont lavés entre les expériences avec de l'eau potable et du détergent.

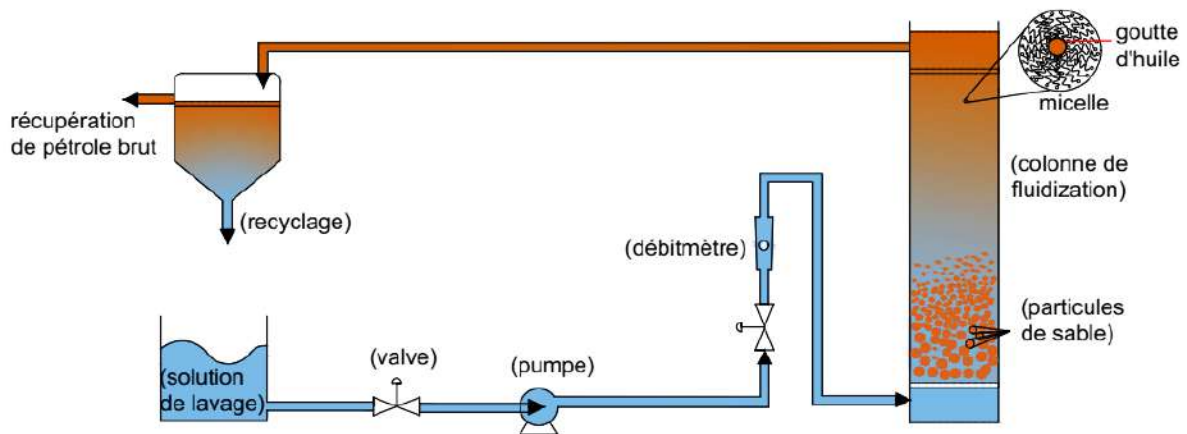


Figure II-10 : Représentation schématique du dispositif expérimental.

II.5.3 Extraction et analyse de l'huile résiduaire.

Dans toutes les expériences, les échantillons ont été traités avec les solvants acétone/hexane (1 : 1) (v/v) pour 6 - 8 cycles. La méthode US EPA 3540C : "SOXHLET EXTRACTION" pour l'extraction de composés organiques non volatils et semi-volatils a été employée. Les extraits ont été analysés pour déterminer les teneurs en hydrocarbures pétroliers totaux (HPT).

Le taux d'élimination des HPT a été estimé à l'aide d'une procédure de pondération, en utilisant une balance électronique de type KERN Balance ALS 220-4N avec une incertitude de 10^{-4} g. L'équation suivante a été utilisée :

$$\text{taux d'élimination des HPT} = 1 - \frac{\text{la masse de contamination résiduelle}}{\text{la masse de contamination initiale}}$$

$$\text{taux d'élimination HPT} = 1 -$$

$$\frac{\text{la masse d'échantillon avant l'extraction} - \text{la masse de l'échantillon après l'extraction}}{\text{la masse de contamination initiale}}$$

La Figure II-11 présenter un abstrait des étapes et des procédés suivis dans les expériences.

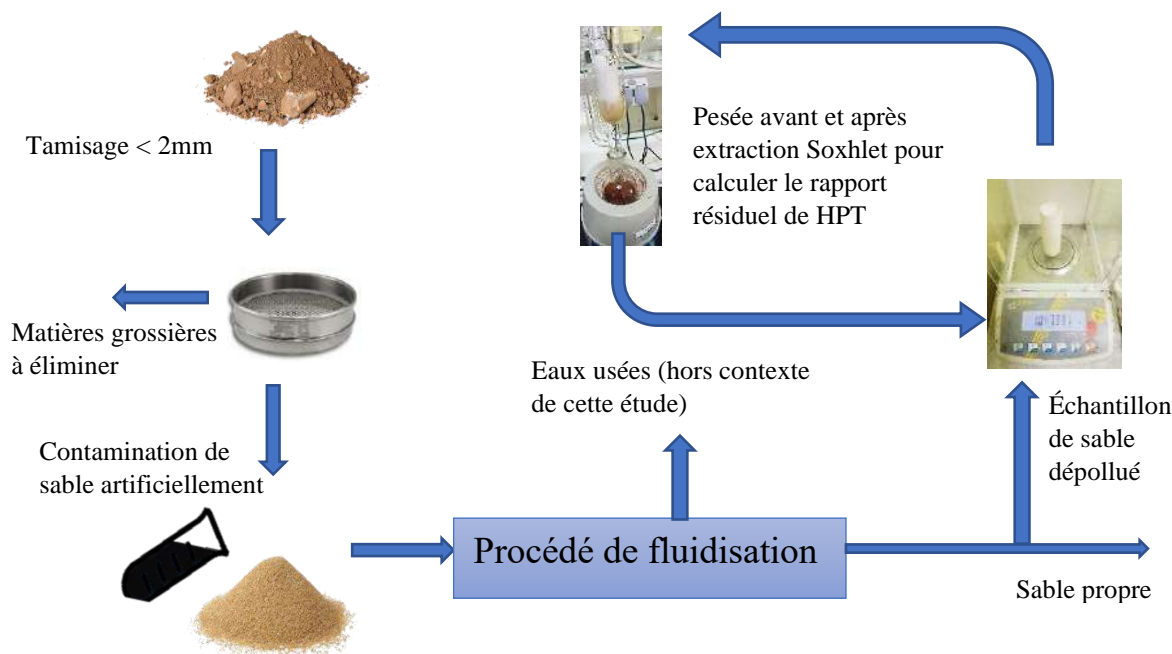


Figure II-11 Résumé des étapes et des procédures suivies dans les expériences

II.6 GC-MS analyses:

La solution extraite a été nettoyée à l'aide d'une colonne de gel de silice pour éliminer les matières organiques polaires naturelles. Une colonne en verre (30 cm de longueur, 16 mm de diamètre) a été remplie par de gel de silice activé et pré-éluee avec une solution de solvant de 1:1 acétone/n-hexane pour mouiller et conditionner la colonne. Ensuite, la solution extraite a été transférée dans la colonne et entraînée par une solution acétone/n-hexane 1:1, avec une partie du mélange de solvants utilisé pour rincer les flacons dans la colonne. L'extrait a été recueilli et concentré en évaporant les solvants dans un rota-vapeur.

L'extrait a été filtré avec des membranes en nylon de 0,22 μm avant d'analyser le HPT à l'aide d'un GCMS-TQ8050 NX, SHIMADZU, chromatographie en phase gazeuse (GC) couplée avec la spectroscopie de masse (MS), afin de confirmer les résultats de gravimétrie et de connaître les fractions de HPT extractibles par TEXAPON N 70. Les analyses ont été réalisées par le centre de recherche scientifique et technique en analyses physico – chimique (CRAPC) Ouargla, Algérie. Le GC comporte une colonne capillaire en silice fondue d'une

longueur de 30 m, d'un diamètre intérieur de 0,32 mm et d'une épaisseur de film de 0,25 mm. Les paramètres utilisés pour l'analyse étaient : le volume d'injection à 1,0 µl, la température de l'injecteur à 250 °C, le rapport de division à 50, l'Hélium a été utilisé comme un gaz porteur, a été maintenu à une pression de 56,1 kPa et un débit constant de 3 ml/min. La température du four a commencé à 60 °C et maintenue pendant 8 min, ensuite augmentée de 3 °C/min jusqu'à 246 °C et maintenue à cette dernière pendant 10 min. Le temps d'exécution total pour une analyse d'échantillon était de 80 min.

II.7 Analyse statistique

Deux expériences examinant deux paramètres (effet du temps pour la fluidisation de l'eau seule et mode de fluidisation de travail/arrêt en présence de TEXAPON N 70) ont été exécutées trois fois, et la moyenne a été prise. La signification statistique et le niveau d'importance des paramètres sur la réduction des HPT a été évaluée statistiquement par une analyse de variance unidirectionnelle ANOVA (provenant de l'acronyme ANalysis Of VAriance). Les différences ont été considérées comme significatives à $p < 0,05$. Les analyses statistiques ont été faites à l'aide du Microsoft Excel.

Il n'a pas été possible d'utiliser ce test statistique pour les autres résultats car cette méthode est appliquée pour comparer des données de plus de deux échantillons. Or, la majorité des expériences ont été exécutées une seule fois

Le but de cette approche est d'étudier et vérifier si des variations, ou des niveaux différents d'un facteur indépendant (temps de fluidisation) ont un effet mesurable sur une variable quantitative (élimination de HPT). Cela permet de conclure si la dispersion des observations de la variable est imputable à une dispersion naturelle du phénomène et aux facteurs perturbateurs non contrôlés ou si cela est imputable au facteur étudié.

II.8 Modélisation du processus :

Un modèle mathématique qui combine les paramètres étudiés en une seule équation a été établi, qui aide à prédire d'autres résultats et à calculer numériquement d'autres réponses pour le processus étudié dans la région étudiée.

Dans le modèle établi, le débit d'élimination des HPT était exprimé en masse d'hydrocarbure désorbé (différence entre le degré de contamination avant et après lavage) par minute, donc l'évolution du taux d'hydrocarbure extrait en fonction des paramètres étudiés ci-dessus, à savoir : le temps, la température et la concentration en TEXAPON N 70 ont été suivis. Pour élaborer l'équation globale, on trace les courbes de variation du débit d'extraction des hydrocarbures en fonction de chacun des trois paramètres, puis on combine les effets en une seule équation.

L'élaboration des équations des courbes et du modèle mathématique a été fait à l'aide de la régression dans Excel et Mathematica pour les courbes de niveau.

II.9 Traitement des effluents

Une autre expérience supplémentaire a été réalisée sur la remédiation du TEXAPON N 70 produit dans les effluents. Le but de ces expériences était d'examiner brièvement la possibilité de la dépollution des effluents (contenant des hydrocarbures pétroliers et des concentrations élevées de la tensioactif « TEXAPON N 70 ») avec l'utilisant de deux méthodes : l'adsorption à l'aide d'un charbon actif et la photo-dégradation à l'aide des nanoparticules de ZnO.

- **L'adsorption sur charbon active**

L'adsorption est une opération unitaire mettant en jeu un fluide (ici l'eau) et une phase solide (l'adsorbant). Dans la phase fluide, un ou plusieurs contaminants dissous sont présents (l'adsorbat). Les contaminants dissous sont transférés de la phase liquide à la surface de l'adsorbant, purifiant ainsi l'eau. Plusieurs recherches ont été faites pour développer une série d'adsorbants pour le traitement de l'eau. Des matériaux dérivés du carbone tels que les charbons, les biochars, les charbons actifs. Une autre classe d'adsorbants pour le traitement de l'eau est constituée de matériaux dérivés de la chitine et du chitosane, De plus, il y a un plus grand intérêt pour les biosorbants et les déchets agro-industriels. Une autre classe est celle des matériaux à base inorganique, y compris les zéolithes, les hydroxydes doubles en couches et les géopolymères... etc. (Dotto and McKay 2020). Le processus d'adsorption est très

compliqué et implique l'interaction de nombreuses forces entre adsorbant/adsorbat (force de van der Waals, action électrostatique, réaction de complexation, etc.)(Jiang et al. 2019)

Le charbon actif est un matériau carboné poreux avec des applications en constante expansion dans le traitement et le dessalement de l'eau, le traitement des eaux usées et la purification de l'air en raison de ses caractéristiques uniques (Heidarinejad et al. 2020). Le charbon actif a une grande et forte capacité d'adsorption, en raison de sa grande surface spécifique et de ses micropores développés. Les propriétés physiques d'adsorption du charbon actif sont principalement liées à la surface spécifique et à la structure des pores, la surface du charbon actif contient principalement des groupements carbonyle, carboxyle, lactone et hydroxyle phénolique, de nombreux groupes fonctionnels contenant de l'oxygène déterminent ensemble ses performances d'adsorption. (Jiang et al. 2019)

- **Le ZnO pour la photo-dégradation**

Les semi-conducteurs à base de nanomatériaux d'oxyde métallique sont en plein essor depuis une dizaine d'années en raison des caractéristiques électroniques et optiques remarquables de ces systèmes, qui permettent d'envisager de futurs composants pour la micro- et nano-optoélectronique. Parmi ces oxydes métalliques, les propriétés de l'oxyde de zinc (ZnO) sont particulièrement intéressantes, notamment en raison de sa non-toxicité, sa biocompatibilité, sa facilité de synthèse à faible coût, sa stabilité physique et chimique, et ses caractéristiques photo-spectroscopiques telles qu'une bande interdite à température ambiante de 3,37 eV et une énergie de liaison élevée des excitons de 60 meV. Des études intensives menées sur le ZnO et leur utilisation dans de nombreuses applications telles que cellules solaires, photocatalyse, séparation photoélectrochimique (PEC) de l'eau, surfaces autonettoyantes, capteurs et biocapteurs... (Nouasria et al. 2021).

Le processus de photo-dégradation des contaminants est basé sur des radiations pour photoexciter un catalyseur semi-conducteur, ZnO nanoparticule dans notre cas. La **Error! Reference source not found.** présent un schéma explicatif du procédé de de photo-dégradation en ZnO (Samadi et al. 2016).

Lorsqu'un semi-conducteur est frappé par un photon d'énergie supérieure ou égale à l'énergie de sa bande interdite, un électron (e^-) est libéré pour passer de la bande de valence à la bande de conduction (CB), laissant un site inoccupé sous forme de trou (h^+) dans la bande de valence (VB). Les paires (e^- , h^+) formées génèrent des radicaux oxydants puissants tels que

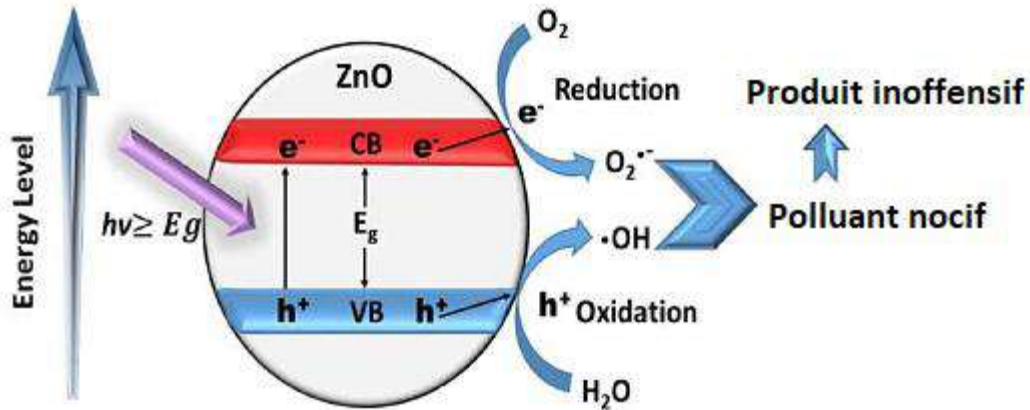


Figure II-12 Illustration schématique de la génération de paires (e , h) sur la surface de ZnO pour la dégradation photocatalytique des polluants (Nouasria et al.2022)

les radicaux hydroxyle (OH^\bullet) et superoxyde ($O_2^{\bullet-}$) qui peuvent décomposer les substances organiques en formant des produits non toxiques tels que CO_2 , H_2O , et N_2 (Nouasria et al. 2022). Suite à cette équation générale:



II.9.1 Procédé expérimental

La procédure expérimentale était la suivante : pour chaque expérience, 10 ml des effluents contaminés (contenant du HPT et du TEXAPON N 70) a été filtrés et placés dans un bécher de 25 ml avec 1 g de charbon actif (acheté de CHEMVIRON CARBON. Tableau II-5 représente ses caractéristiques principales), ou de ZnO (nanopoudre avec une taille moyenne de particules <50 nm, $>97\%$ de 20 nm. Acheté de Sigma Aldrich). Les béchers ont ensuite été agités à l'aide d'un agitateur magnétique. Le pic d'absorption caractéristique du TEXAPON N 70 était à 292 nm. L'évolution de l'adsorption/photodégradation (variation de la concentration en TEXAPON N 70) a été suivie par le spectrophotomètre UviLine par l'enregistrement des spectres d'absorption après 45 et 90 min d'expérience.

Tableau II-5 Les caractéristiques principales de charbon actif utilise.

Société	Matière premier (activant)	Granulométrie (mm)	BET (m ² /g)
CHEMVIRON CARBON	Charbon bitumineux (vapeur)	0.8-1.0	900

Le ZnO est un matériau qui absorbe l'énergie proche de l'ultraviolet (moins de 400 nm) et en raison de son énergie de bande interdite élevée, le ZnO en tant que catalyseur est capable d'utiliser une partie du spectre solaire. Sachant cela, les béchers contenant de ZnO ont été agités sous la lumière du soleil.

II.10 Les paramètres étudiés

Certaines expériences ont été menées pour déterminer l'effet de la solution de lavage afin d'examiner la possibilité de réalisation d'un processus propre (l'eau uniquement dans un premier temps, ensuite l'eau additionnée d'un agent tensioactif). L'effet du mode de fonctionnement est également examiné (continue ou discontinue). Pour les essais en continu, plusieurs paramètres ont été investigués, notamment la durée de lavage, la température de la solution de lavage, la concentration de tensioactif et le mode de fonctionnement alterné marche/arrêt.

III Chapitre 3

Résultats et discussion

Dans ce chapitre, il sera question de la présentation des résultats des expériences de lavage avec l'eau seule ou l'eau additionnée de tensioactif, la discussion détaillée concernera les effets des modes de fonctionnement ainsi que ceux des paramètres opératoires sur l'efficacité de la dépollution. Une comparaison avec les résultats des études antérieures sera aussi réalisée.

III.1 Caractéristiques du sable

Les résultats de l'analyse granulométrique du sol utilisé sont représentés dans le Tableau II-1 du chapitre II. Le sol utilisé est classé comme un sable fin selon le système canadien de classification des sols (Canada 1946) (voir la Figure III-1). Les résultats de tamisage montrent un coefficient d'uniformité C_u de $2.18 < 4$. Il s'agit donc d'un sable uniforme et bien calibré (Poehls and Smith 2009). Ce type de sol est celui qui représente la plus grande partie des sables sahariens africains (Batjes et al. 2020). Du fait de sa faible porosité et de sa bonne perméabilité, ce type de sable est facile à fluidiser permettant ainsi une bonne circulation des fluides de lavage, ce qui engendre une dépollution efficace. La présence de fines particules de diamètres inférieures à $80 \mu\text{m}$ rend le processus de lavage plus difficile même en présence de surfactant (Viglianti 2013)

Particle size	Diameter (mm)
Very coarse sand	2.0–1.0
Coarse sand	1.0–0.5
Medium sand	0.5–0.25
Fine sand	0.25–0.10
Very fine sand	0.10–0.05
Silt	0.05–0.002
Clay	≤ 0.002
Fine clay	≤ 0.0002

Source: Soil Classification Working Group, *The Canadian System of Soil Classification*, Agriculture and Agri-Food Canada Publication 1646 (Revised), Ottawa, Ontario, Canada, 1998.

Figure III-1 Le système canadien de classification des sols.

Les premiers tests de fluidisation ont indiqué que l'échantillon de sol propre et sec subit une fluidisation minimale à une vitesse d'environ $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$. La comparaison de cette

valeur avec la vitesse minimale de fluidisation théorique estimée à $4,05 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$ en utilisant le diamètre moyenne d_{sv} , montre l'importance de l'effet de canalisation dans ce sable.

Le Tableau III-1 présente nos résultats de caractérisation du sable et du tensioactif en comparaison avec la littérature. Comme on peut le remarquer, puisque notre diamètre de particule moyen est proche de celui de Niven & Khalili (1998), les résultats de la vitesse minimale de fluidisation sont également assez proches. L'écart entre la vitesse minimale de fluidisation théorique et expérimentale due à l'effet de canalisation été aussi rapporté par Niven & Khalili (1998).

Tableau III-1 Propriétés du sol et du surfactant utilisé en comparaison avec la littérature. a. ce travail, b. (Niven and Khalili 1998a), c. (Ortiz et al. 2018), d. (Hernández-Espriú et al. 2013), e. (Torres et al. 2003)

Diamètre de particule moyenne (d_{sv} μm)	Densité (g/cm^3)	Vitesse minimale de fluidisation théorique (m/s)	Vitesse minimale de fluidisation expérimental (m/s)	CMC (mg/l)
199,78 ^a	2.708 ^a	$4,05 \cdot 10^{-4a}$	$3.3 \cdot 10^{-3a}$	200 ^a
218 ^b	2.650 ^b	$5.2 \cdot 10^{-4b}$	$3 \cdot 10^{-3b}$	160 ^c , 414 ^d , 1458 ^e

III.2 Caractéristiques du tensioactif

La valeur de la CMC a été trouvée à 200 mg/l. En comparaison avec celles reportées dans quelques sources bibliographiques, (voir Tableau III-1) on remarque des fortes différences qui sont dues au fait que les matières utilisées au cours de ce travail ainsi que celles des autres auteurs étaient de qualités commerciales possédant des masses moléculaires différentes.

III.2.1 Adsorption de tensioactif

Les résultats des essais de l'adsorption de TEXAPON N 70 sur la matrice de sable propre sont présentés dans le Tableau III-2 comme on peut le voir, le taux d'adsorption était assez similaire pour chaque fraction de sable, en d'autres termes, le changement de la concentration de TEXAPON N 70 de $\frac{1}{2}$ à 1 CMC n'affecte pas la quantité adsorbée. En fait, l'adsorption légèrement élevée à $\frac{1}{2}$ CMC peut s'expliquer par le fait qu'à une concentration inférieure à la

CMC, les tensioactifs sont dispersés dans l'eau sous forme de molécules. Ainsi, il peut être adsorbé à la surface du sable. Au fur et à mesure que la concentration en tensioactif augmente, l'adsorption de surface atteint progressivement la saturation. Afin de maintenir la stabilité dans l'eau, les tensioactifs forment progressivement des micelles par attraction intermoléculaire et agrégation mutuelle (Liu et al. 2019).

Tableau III-2 l'adsorption de TEXAPON N 70 sur la matrice de sable propre .

Concentration de TEXAPON N 70	La masse de tensioactif adsorbé (mg/kg)		
	Sable gros	Sable moyen	Sable fine
½ CMC	166.69	199.85	228.27
1 CMC	164.77	191.76	227.72

Comme dans le cas du HPT, la composition lithologique du sol peut affecter l'adsorption du surfactant dans la matrice du sol. En effet, les résultats montrent une adsorption plus faible sur la fraction sable grossière en comparaison avec la fraction fine qui a des propriétés de sorption plus élevées.

Les tensioactifs anioniques sont connus pour leur faible adsorption dans la matrice du sable par rapport aux tensioactifs cationiques, cependant ils montrent une relation positive avec la teneur en matière organique du sol (Paria 2008). En effet il n'y a pas d'étude détaillée sur l'adsorption TEXAPON N 70 dans le sol, de plus il n'y a pas de seuil de concentration de TEXAPON N 70 dans le sol dans la législation de l'UE malgré ses utilisations largement répandues comme agent moussant dans le creusement des tunnels routiers et ferroviaires. Quand même, il y a eu un grand intérêt ces 10 dernières années sur sa toxicité et sa dégradabilité (Galli et al. 2019)(Rolando et al. 2021)(Grenni et al. 2018). Par conséquent, une valeur de 228,27 mg/kg qui représente la quantité maximale absorbée que nous avons trouvée, peut être considérée comme acceptable et biodégradable, selon la (Finizio et al. 2020) qui ont rapporté une inhibition de 50 % de la croissance des semis de cresson à partir de 433 mg kg⁻¹, et une demi-vie variable (DT50) de 8 à 46 jours pour une concentration de l'ordre de 27 à 350 mg/kg. Cependant, sa persistance dans les débris du sol dépend du type de sol (par exemple, taille des grains, teneur en matière organique), des conditions environnementales (par exemple, lumière,

température) et de l'activité microbienne (Barra Caracciolo et al. 2019). Par conséquent, une étude plus détaillée et approfondie sur la cinétique d'adsorption du TEXAPON N 70 devrait être envisagée.

III.3 Effet de d'altération

La teneur en HPT du sol contaminé après un an de vieillissement à l'air libre est trouvée égale à 23,49 g/kg. Ceci indique une évaporation d'environ 53 % (en masse) des contaminants. Cette valeur est cohérente avec la nature légère du pétrole brut Algérien utilisé. Afin d'examiner si toutes les fractions volatiles se sont évaporés pendant la période de vieillissement, un échantillon de 100 g de sable contaminé à 23,49 g/kg a été séché dans l'étuve pendant une heure à 105 °C. La perte de masse due à l'évaporation s'est avérée inférieure à 0,2 %. Par conséquent, il a été considéré que pour toutes les expériences ultérieures le degré de contamination du sol est de 23,49 g/kg. Cette valeur se situe dans la fourchette des contaminations réelles observées dans un certain nombre de sites à travers le monde (de 24,26 à 1072,45 g/kg dans le nord-ouest de l'Algérie (Mebarka et al. 2012) , environ 32 g/kg sur certains sites au Mexique et en Iran (Hernández-Espriú et al. 2013 ; Fanaei et al. 2020) .

Deux solutions de lavage sont testées dans cette étude, en l'occurrence l'eau ordinaire du robinet et la solution de TEXAPON N 70.

III.4 Lavage avec de l'eau seule

Afin d'évaluer l'efficacité du lavage à l'eau seule, deux facteurs ont été pris en compte : le temps de fluidisation et la température de l'eau. Dans chaque lot d'expériences, une masse de 200 g de sable contaminé est introduite dans la colonne dans lequel circule sept (7) litres d'eau ordinaire avec une vitesse multiple de la vitesse minimale de fluidisation (2,7 fois U_{mf}) en régime continu.

III.4.1 Observations générales

Lors d'essais de fluidisation avec de l'eau seule à température ambiante, une forte agrégation a été observée provoquant la formation des blocs de sable menant à l'apparition de chemins préférentiels dans l'écoulement de l'eau. Cela a conduit à une mauvaise qualité de

fluidisation. La fragmentation de ces blocs n'est observée qu'au bout de 20 minutes, après quoi, la fluidisation commence à s'opérer. L'élimination de l'huile se produit en libérant de petites gouttelettes qui collent aux parois de la colonne, produisant - lors de la coalescence - des lignes brunes le long de la paroi de la colonne. On observe aussi durant la fluidisation, au sommet du lit, des gouttelettes d'huile recouvertes de grains de sable fin formant une émulsion comme montré sur la Figure III-2. Avec le temps, ou par une perturbation venant de l'extérieure, certaines de ces gouttelettes sont libérées et entraînées vers l'ampoule de séparation. Des observations similaires ont été rapportées par Niven & Khalili (1998b). Ces observations étranges sont causées par le fait que le mélange est totalement immiscible et une très forte tension interfaciale existe entre l'eau et les hydrocarbures.

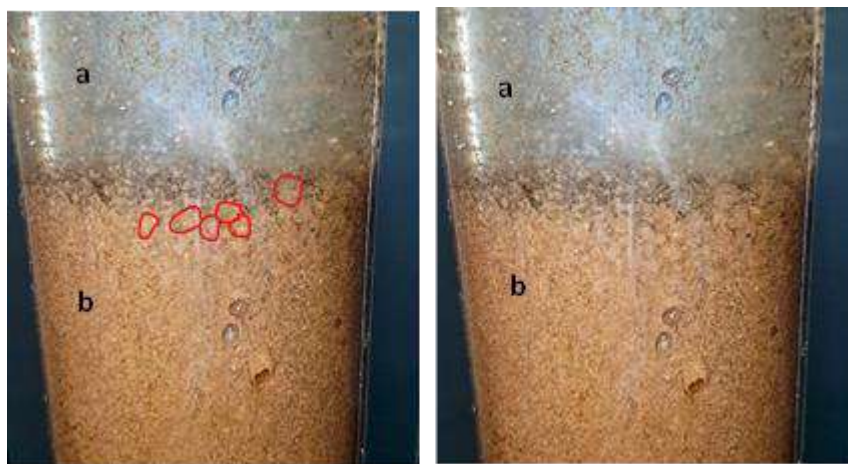


Figure III-2 : Particules mixtes huile-sable-eau observées à la surface du lit.
(a). Flux de l'eau, (b). Lit de sable

III.4.2 Effet du temps de lavage

Quatre expériences ont été réalisées à différents temps de fonctionnement (120, 90, 60 et 30 minutes) et à la température ambiante. Les résultats de l'élimination du HPT sont représentés sur la Figure III-3. On peut voir que l'efficacité de séparation est relativement faible pour toutes les expériences. En effet, en doublant la durée de fluidisation (de 60 à 120 min) le taux d'élimination des HPT n'augmente que d'environ 2 %. Certes le taux de dépollution augmente peu avec le temps, mais plus le temps augmente, plus la dépollution est faible, ce qui rend l'opération lente et coûteuse. Les résultats du test ANOVA ($P = 0,25$) possède un niveau d'importance au-delà de 0,05 ($P > 0,05$) indiquent qu'il n'existe aucun effet significatif

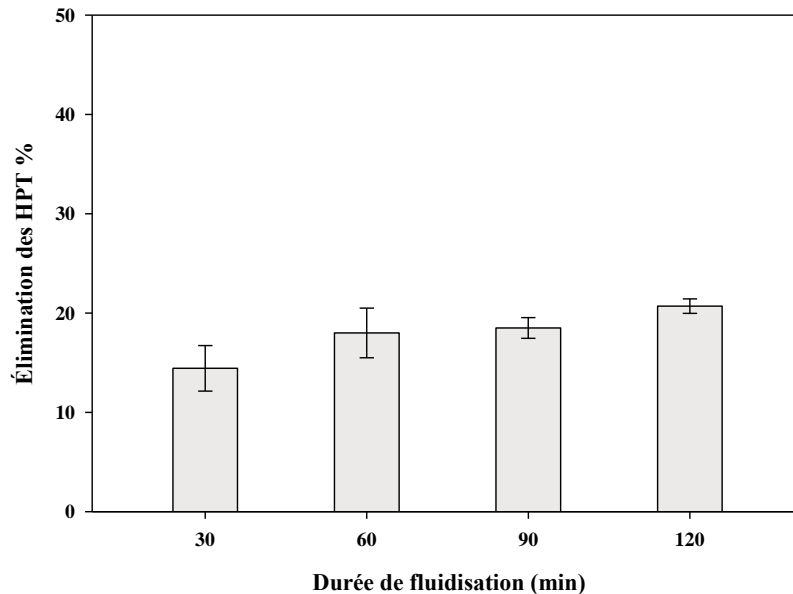


Figure III-3 : Variation du taux d'élimination des HPT avec le temps (lavage à l'eau seule)

du temps de lavage sur l'élimination du HPT. En revanche, un écart type raisonnable a été trouvé (2,5 % max) et indiqué par les barres d'erreur sur la Figure III-3. Par conséquent, la reproductibilité des résultats a été considérée acceptable.

Cette faible efficacité de lavage peut s'expliquer par le fait que le détachement des hydrocarbures ne s'effectue que grâce aux chocs qui se produisent entre les particules elles-mêmes et entre les particules et les parois de la colonne ainsi qu'au faible cisaillement causé par la fluidisation. Ces observations sont en accord avec celles reportées par Qi et al (2021) concernant l'effet de l'humidité du sol sur l'élimination de l'huile. Ces auteurs ont constaté que le sol sec (même pour un sol sableux, qui est relativement facile à laver) est sélectif, et l'adhérence des composés à fortes polarités présents dans le pétrole brut montre une mobilité difficile. Par ailleurs, la longue durée au cours de laquelle le phénomène de ségrégation est observé contribue grandement à cette faible efficacité de décontamination. Des observations similaires ont été rapportées dans plusieurs études dans lesquelles il a été démontré que l'élimination des hydrocarbures pétroliers avec d'eau seule n'est pas considérablement affectée par le temps de mélange (Lai et al. 2009; Chaprão et al. 2015). Contrairement à cela, certaines autres études (Gautam et al. 2020) ont soutenu que l'efficacité d'élimination du HPT est

positivement corrélée au temps de mélange. Il est important de noter à ce stade que différents facteurs pourraient avoir plus d'influence sur l'efficacité de l'élimination des HPT que le temps de lavage, par exemple, la distribution granulométrique, l'âge de la contamination, le type, le degré et les propriétés des contaminants (Niven and Khalili 1998a; Zhou and Zhu 2007; An et al. 2011; Gautam et al. 2020).

La ségrégation qui se produit dans la colonne aux vitesses de fluidisation retenues provoque la séparation du lit en deux couches : une couche inférieure constituée de particules moyennes et une couche sombre supérieure constituée de particules fines. Une partie de l'huile retirée des particules moyennes a été capturée par les particules fines formant une émulsion stable (huile/eau/particules fines). En effet, et afin d'évaluer l'ampleur de ce déplacement, un test de lavage de 60 minutes à température ambiante a été réalisé. A la fin du test, les deux fractions ont été récupérées séparément et des mesures de HPT ont été effectuées pour chaque fraction. Les résultats ont révélé que dans la fraction fine, la contamination est passée de 23,49 g/kg initialement à 24,95 g/kg après lavage, tandis que dans la fraction moyenne, le taux d'élimination des HPT était de 26,34 % (de 23,49 g/kg à 17,30 g/kg) comme mentionné sur la Figure III-4.

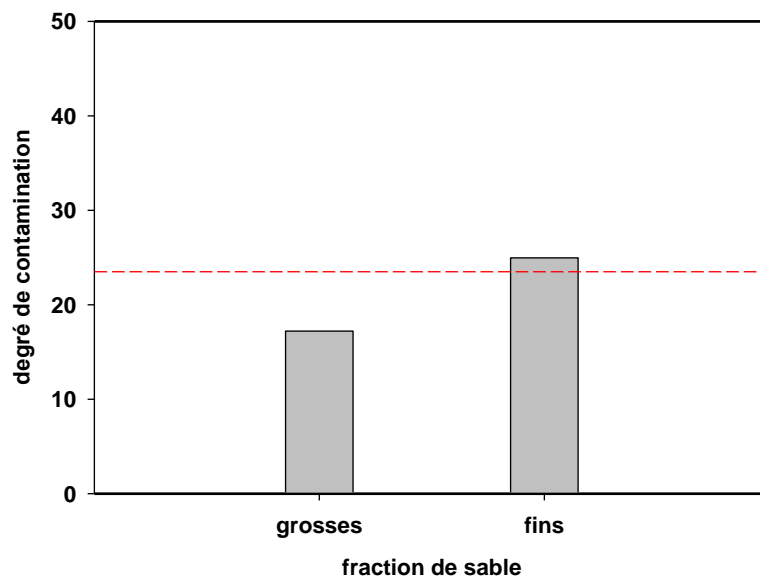


Figure III-4 : Déplacement des contaminants de la fraction grosse vers les fines (lavage à l'eau seule)

Ces résultats confirment la remarque indiquée dans plusieurs recherches stipulant que les parties les plus fines du sol sont particulièrement actives dans les processus de sorption des contaminants organiques et inorganiques (Budianta et al. 2010).

III.4.3 Effet de la Température

L'effet de la température de l'eau sur l'élimination du HPT a été étudié au cours de quatre expériences. Pour chaque expérience, le temps de fonctionnement a été fixé à 60 minutes tout en faisant passer la température de la valeur ambiante à 50 °C. Les résultats ont montré une augmentation du taux d'élimination du HPT de 18 % à la température ambiante à 49,54 % à 50 °C (voir Figure III-5). En observant ces valeurs, on voit bien que la quantité des hydrocarbures extraite est moyennement importante et qu'elle évolue fortement avec la température. Cette augmentation est due à la combinaison de deux effets non exclusivement différents: L'augmentation de la température réduit la viscosité de l'huile et la tension interfaciale, ce qui favorise le processus de désorption de l'huile et facilite son entraînement par l'eau. Des effets similaires ont été rapportés par plusieurs auteurs (urum 2005, Fanaei et al. 2020). Par ailleurs, Olasanmi et Thring (2020) ont rapporté que l'effet de la température sur l'opération de lavage du sol dépend de la fraction d'hydrocarbures présente, en d'autres termes, du type et de la nature des contaminants. Le résultat à 50 °C est en bon accord avec celui trouvé par Ould Saadi & Dounit (2014). Bien que l'utilisation de l'eau seule soit la meilleure solution environnementale et économique, les résultats ne sont pas encore durables.

Dans ce travail, on s'est limité à une température de 50 °C pour des raisons techniques liées au montage utilisé. Cependant, nous nous attendons à de meilleurs résultats à plus haute température puisque la tension d'interface huile/eau continue de diminuer avec l'augmentation de la température (Hao et al. 2016). Mais cette procédure nécessite une unité d'apport d'énergie pour augmenter la température de l'eau, ce qui rend le processus énergivore et coûteux. Par contre, Il peut être très rentable si l'eau utilisée provient d'une source géothermale comme c'est le cas dans de nombreuses régions du sud de notre Pays.

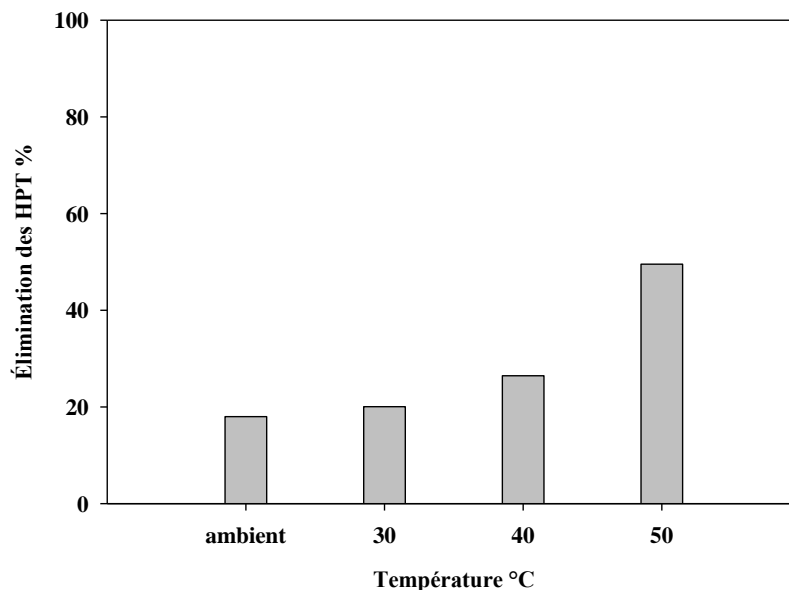


Figure III-5 : Effet de la température sur l'élimination du HPT dans les expériences de fluidisation avec l'eau seule

III.5 Lavage avec solutions de TEXAPON N 70

III.5.1 Observations générales

Contrairement aux expériences avec de l'eau seule, lors de l'utilisation de la solution de tensioactif (TEXAPON N 70), le conditionnement de la colonne a été rapide et spontané où ni canalisation ni cohésion du lit n'ont été observées. La fluidisation se produit de manière parfaite juste après les deux premières minutes. De plus, l'expansion du lit était plus importante que dans les essais avec de l'eau seule (26 cm contre 19 cm).

III.5.2 Les tests préliminaires

L'efficacité de lavage des sols apportée par le tensioactif a été testée à travers deux tests effectués en utilisant environ 10 litres d'une solution de concentration égale à 5 g/l pendant des durées de fluidisation de 60 et 30 minutes. La vitesse du fluide a été maintenue à 2,6 fois U_{mf} . A cause de la coloration de l'effluent au début de l'opération, les 2 premiers litres ont été collectés et éliminés et le reste de la solution a été recyclé pendant tout le temps de fonctionnement.

Le taux de HPT éliminé était respectivement de 93,45 % et 82,67 %, ce qui montre que le surfactant utilisé (TEXAPON N 70) est efficace et améliore considérablement l'élimination du HPT. Le sable lavé apparaît propre à l'observation visuelle (Figure III-6). Il faut mentionner que l'huile récupérée est présente dans l'effluent sous forme de macro-émulsion et ne flotte pas à la surface de l'eau. Cependant, après une semaine de décantation, une couche d'huile apparaît tandis que l'eau en dessous est encore brune (Figure III-7).

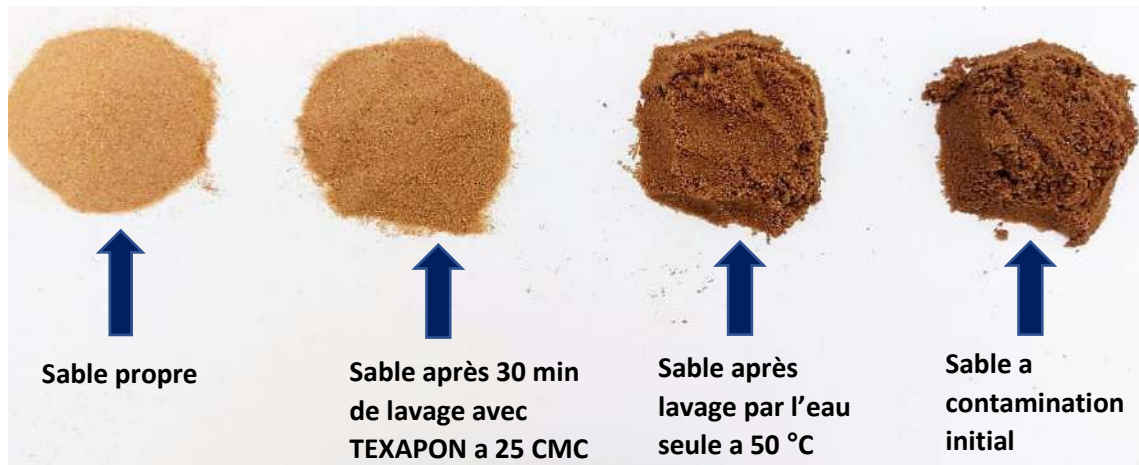


Figure III-6 une image montre la différence visuelle entre le sable lavé et non lavé.

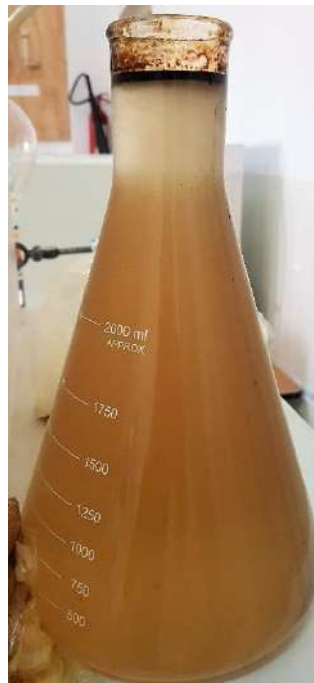


Figure III-7 : Couleur des effluents après une semaine de décantation.

III.5.3 Effet du temps de lavage

L'aspect cinétique de l'opération de dépollution avec un tensioactif a été étudié au cours d'une série d'expériences réalisées avec l'utilisation d'une solution de TEXAPON N 70 à une concentration de 5 g/l (25 CMC). Dans chaque expérience, une masse de 200 g de sable contaminé a été fluidisée par la solution à $2,7 U_{mf}$ en variant la durée de lavage de 3,5 à 60 minutes. Les résultats sont rapportés sur la Figure III-8, où les taux d'élimination de HPT obtenus pour les solutions TEXAPON N 70 sont représentés avec ceux obtenus avec l'utilisation de l'eau seule. La présence du TEXAPON N 70, améliorée considérablement la dépollution et l'élimination de HPT, passant de 20,69 % à 93,45 %. Le sable lavé apparaît propre à l'observation visuelle. La figure III.8 montre également que la remédiation se déroule avec une cinétique rapide au cours des 3,5 premières minutes, puis ralentit. Cela peut être vu à travers le gradient de couleur des effluents successifs montrés sur la Figure III-9. Ainsi, lorsqu'il s'agit d'une exploitation de ce processus au niveau industriel, la durée de l'opération est fixée par rapport à des considérations économiques. Il n'est pas nécessaire de procéder au

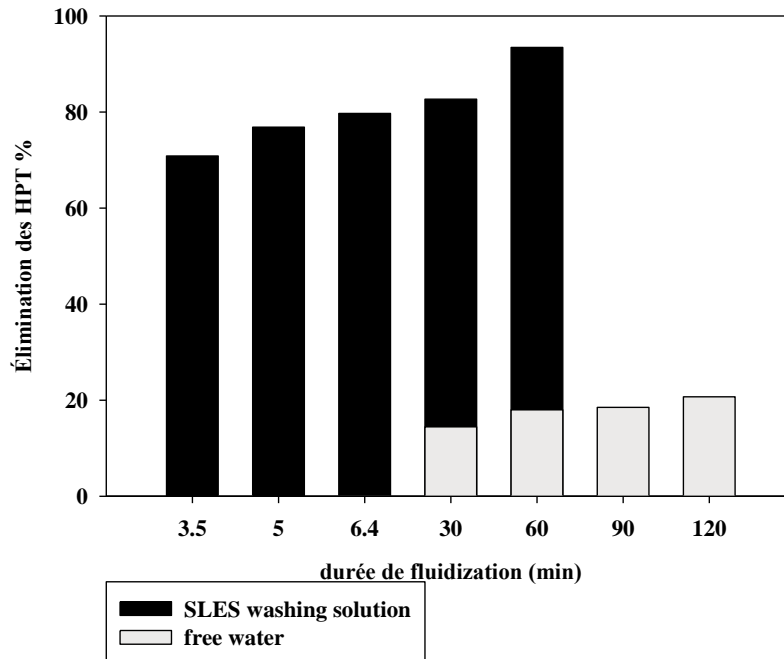


Figure III-8 : L'effet du temps de fluidisation sur le taux d'élimination du HPT pour les solutions d'eau seule et de surfactant.

lavage sur de longues durées car le gain sur l'élimination du HPT est relativement faible après disons 10 minutes. Ce comportement peut s'expliquer par la présence de surfactant dans la solution à une concentration largement supérieure à la CMC. L'excès de micelles contribue à la mobilisation et à la solubilisation des contaminants comme le soulignent Han et al. (2009) . De nombreuses autres études ont trouvé des résultats semblables (Urum et Pekdemir 2004 ; Fanaei et al. 2020 ; Olasanmi et Thring 2020) .

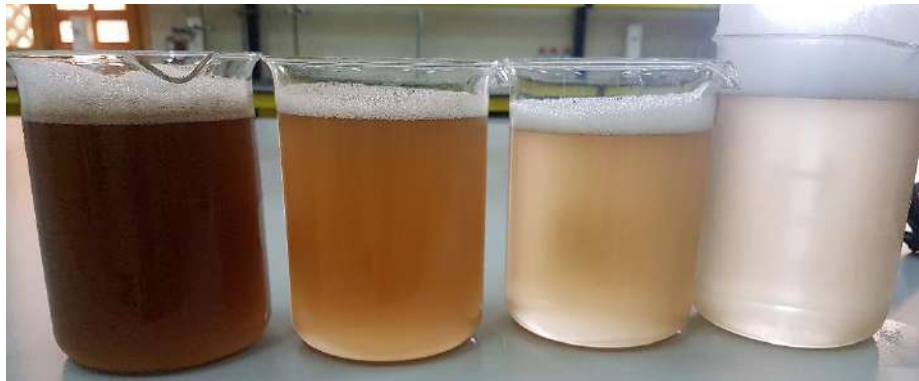


Figure III-9 : Gradient de couleur des effluents avec le temps de lavage (de gauche à droite).

III.5.4 Effet du mode de fonctionnement

Au cours des expériences, il a été observé que lorsque la fluidisation était arrêtée, les particules de sol se déposaient et une fine couche de gouttelettes brun foncé apparaissait à son sommet. En redémarrant la pompe subitement à son débit maximum (0,8 l/min), un bon brassage se crée conduisant à la libération de ces gouttelettes d'huile et leur transport par le flux de solution en écoulement vers la sortie de la colonne. Le taux de collision élevé entre les particules contribue, avec l'action du surfactant, à l'amélioration de la désorption de l'huile de la surface des particules de sol.

L'analyse quantitative de l'effet du mode de fonctionnement sur la dépollution a été étudiée sur une série d'expériences de lavage utilisant à chaque essai 4 litres de solution TEXAPON N 70 (25 CMC). Le mode de fonctionnement dans chaque expérience était une succession d'arrêts et de redémarrages de la fluidisation, à des rapports de temps de fluidisation/arrêt de 3/1, 2/1 et 1/1 (minutes/minute). Cela conduit à 1, 2 et 4 arrêts respectivement. Les résultats du taux d'élimination du HPT sont reportés dans la Figure III-10.

En augmentant le nombre d'arrêts/redémarrages, l'élimination du HPT passe de 70,85 % à 84,63 %. Ceci s'explique par le fait que par un redémarrage brutal à la vitesse maximale, les particules moyennes du sol se déplacent vers le haut du lit et entrent en collision avec les particules fines créant ainsi une sorte de bon brassage avant que la ségrégation ne prédomine à nouveau. Cela montre à nouveau l'effet important de l'agitation sur l'efficacité d'élimination du HPT. En effet, les résultats de l'ANOVA ($P = 0,021$) indique un effet significatif du mode fluidisation/arrêt sur l'élimination du HPT ($P < 0,05$).

Pour renforcer cette explication concernant l'effet de l'agitation sur l'élimination du HPT, deux types d'expériences ont été menées. La première consistait à mesurer le degré de dépollution provoqué par le tensioactif en l'absence totale de l'agitation. Ainsi, 200 g de sable contaminé ont été mis dans la colonne avec 0,75 l de solution de lavage à 25CMC sans provoquer de mouvement. Le mélange a été laissé au repos pendant 30 minutes. Ensuite, le sol a été recueilli avec soin et le taux d'élimination du HPT a été mesuré à 50,21 %. Ce résultat, assez faible, conforte notre idée sur l'importance de l'agitation et met en évidence l'efficacité du TEXAPON N 70 sur l'élimination des HPT. Le taux d'élimination est comparable à celui obtenu lors de la fluidisation avec de l'eau seule à 50°C.

Dans la deuxième expérience, 200g de sable contaminé a été fluidisé sans arrêt à température ambiante pendant 30 minutes tout en ajoutant (du haut de la colonne) 50 g de sable moyen (diamètre de tamis de 250 μm) toutes les 5 minutes. Au total, 300 g de sable propre ont été ajoutés au lit. Le sol ajouté entre en collision avec toutes les particules de sol contaminé avant de se déposer au fond du lit par ségrégation. Le taux d'élimination des HPT mesuré à la fin de cet essai était de 92,5 %. Ces deux expériences prouvent l'importance de l'agitation sur la dépollution en fluidisation.

Pour rechercher des conditions de fonctionnement plus pratiques du point de vue industriel, une autre expérience de 30 min de fluidisation avec recyclage, et avec un rapport de fonctionnement de 5/1 min a été menée. L'élimination du HPT a été trouvée égale à 95,85 %. Cette valeur est comparable à celle obtenue avec l'ajout de sol propre et bien meilleure que celle obtenue dans les mêmes conditions en mode de fonctionnement continu (82,67 %, voire la section III.5.3). De plus, la valeur du taux d'élimination des HPT obtenue pendant 10 minutes

à un rapport temps de fluidisation/arrêt de 1/1 (84,63 %) est du même ordre de grandeur que celle obtenue dans les mêmes conditions opératoires avec une fluidisation continue pendant 30 minutes (82,67 %). Ceci indique que l'utilisation du mode de fonctionnement fluidisation/arrêt réduit significativement le temps de traitement et permet de réduire les coûts de fonctionnement.

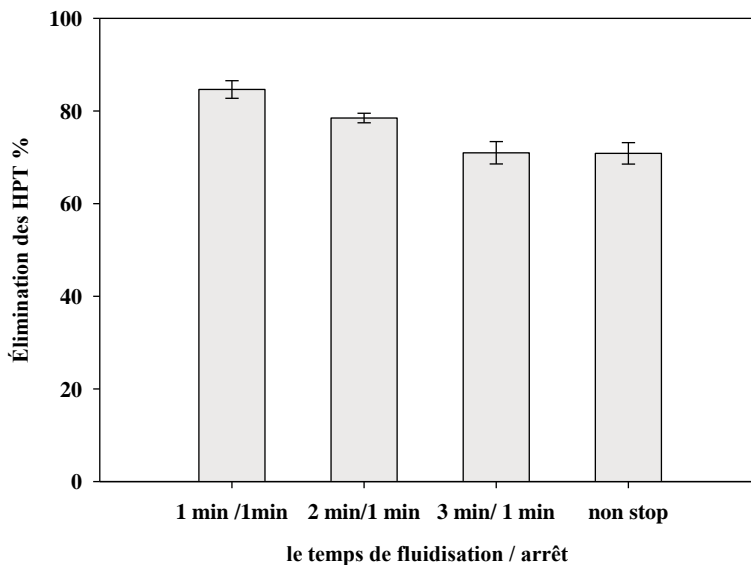


Figure III-10 : Effet du rapport de temps de fluidisation/d'arrêt sur l'élimination du HPT, en utilisant 5 g/l de Texapon

III.5.5 Effet de la concentration en tensioactif

L'effet de la concentration de tensioactif sur l'élimination du HPT a été testé sur une série d'expériences réalisées en mode fluidisation/arrêt avec des cycles de 5/1 min. Chaque test a été réalisé à température ambiante pendant 30 minutes en utilisant des solutions à différentes concentrations correspondant à 1, 2, 3, 5, 10 et 25 CMC. Les résultats reportés sur la Figure III-11 montrent qu'initialement le taux d'élimination du HPT augmente avec la concentration en tensioactif puis se stabilise autour de 96 % à 10 CMC. Ce comportement peut s'expliquer par le fait qu'en présence de tensioactif, les hydrocarbures pétroliers libérés sont piégés dans le cœur hydrophobe des micelles formées à des concentrations supérieures à la CMC. Plus la concentration en tensioactif est élevée, plus le nombre de micelles dans la solution est élevé. Cela conduit à une augmentation à la fois de la solubilité et de la désorption des hydrocarbures.

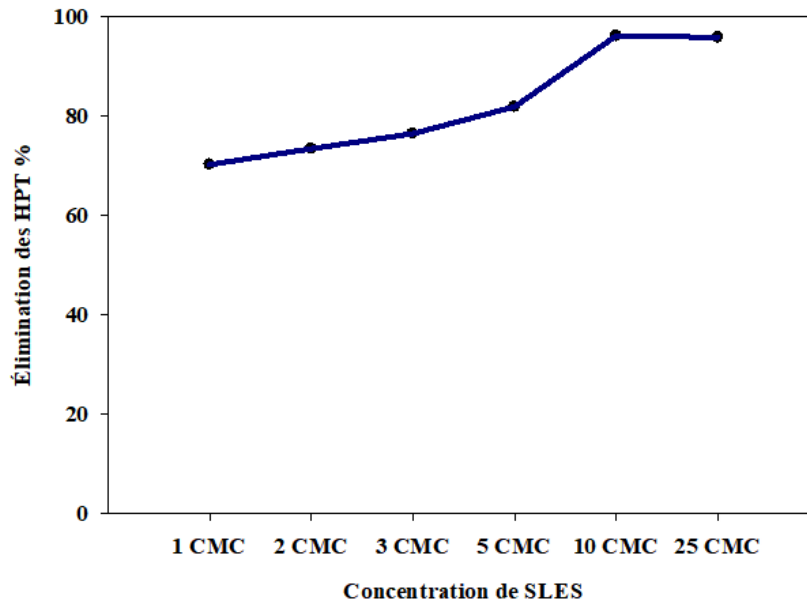


Figure III-11 Effet de la concentration de SLES sur l'élimination du HPT à température ambiante.

En d'autres termes, le flux d'huile transféré de la phase solide à la phase liquide a été amélioré. Il atteint son maximum à 10 CMC et aucune autre désorption ne se produit à des concentrations plus élevées en tensioactif. L'huile résiduelle est fortement attachée au sol. Cependant, il convient de noter que de nombreux facteurs doivent être pris en compte lors de l'augmentation de la concentration de surfactant, par exemple : l'adsorption du surfactant dans la texture du sol, la toxicité, la biodégradation et les aspects économiques (Zhang et al. 2011 ; Fanaei et al. 2020).

III.5.6 Effet de la température

L'effet de la température sur l'élimination du HPT dans la présence du tensioactif a été évalué sur quatre expériences, chacune réalisée pendant 30 minutes, en mode fluidisation/arrêt 5/1 min en utilisant une solution de TEXAPON N 70 de 1 CMC. Les quatre expériences ont été réalisées à 22, 30, 40 et 50 °C respectivement. Les résultats sont rapportés sur la Figure III-12, ainsi que ceux réalisés avec de l'eau libre.

Contrairement aux observations trouvées en utilisant de l'eau libre où la température exerce un effet important sur l'élimination du HPT, en présence de TEXAPON N 70, l'effet de

la température était mineur. Le taux d'élimination du HPT passe de 70,2 % à 22 °C à 79,4 % à 50 °C. En effet, la réduction de la viscosité due à une augmentation de la température qui entraîne une augmentation de l'élimination du HPT est complètement masquée par l'effet du TEXAPON N 70 qui améliore la solubilité de l'huile et réduit sa tension interfaciale.

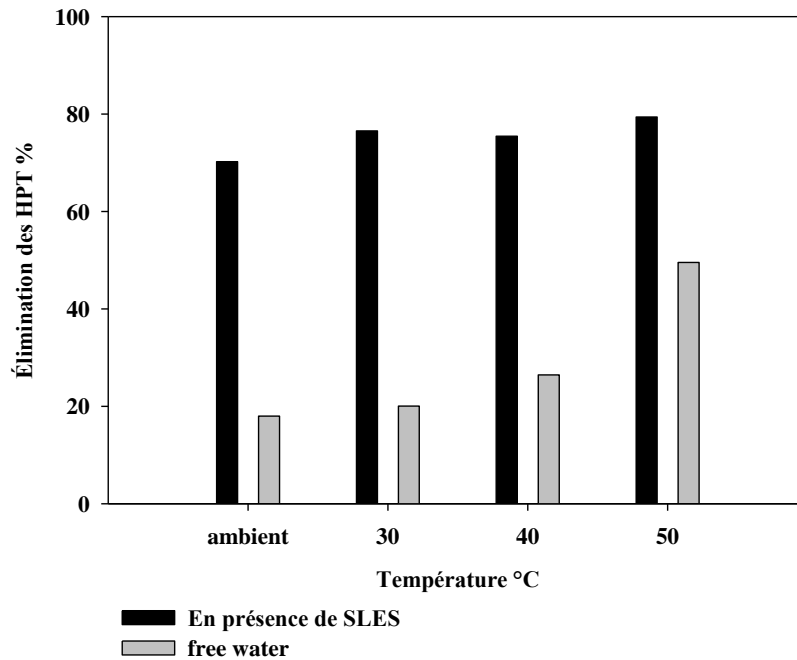


Figure III-12 : Effet de la température sur l'élimination du HPT pour le lavage à l'eau seule et le lavage avec la solution SLES

III.6 Résultats de GC-MS

Pour connaître la nature des hydrocarbures extraits à différentes conditions de fonctionnement, quatre échantillons ont été soumis à l'analyse GC, l'un comme référence qui est le sol contaminé sans traitement, et les trois autres testant l'eau seule (1 heure de fluidisation à température ambiante), la température (eau chaude à 50°C) et le tensioactif (25 CMC, 1h fluidisation à température ambiante).

Les résultats présentés sur la Figure III-13 de l'échantillon témoin, c'est-à-dire contaminé non lavé, indiquent que les hydrocarbures avec un nombre de carbone inférieur à C₁₄ sont perdus et volatilisés sous l'effet du vieillissement. Ce résultat confirme les travaux de

(Urum et al. 2006), Ces auteurs ont contaminé du sable avec du pétrole brut d'Ekofisk de la mer du Nord. Le sol contaminé résultant a été chauffé à une vitesse constante de 50 °C pendant environ 14 jours. Une analyse GC/MS ultérieure du pétrole brut extrait du sable contaminé indique que la plupart des composés aliphatiques inférieurs à C₁₅ étaient réduits à l'état de traces par le processus d'altération.

On observe aussi sur les chromatogrammes GC représentés dans les Figure III-14, Figure III-15, et Figure III-16 que la présence de la solution de tensioactif TEXAPON N 70 a produit une réduction plus importante des hydrocarbures dans la gamme de C₁₄ à C₂₄ et seules des traces dans la gamme de C₂₄ à C₃₆ ont été resté dans le sol, on suppose que cette fraction résiduelle était due à l'effet de l'altération du sol contaminé qui avait déjà éliminé les hydrocarbures les plus volatils et concentré les matériaux de poids moléculaire plus élevé et plus complexes (aromatiques, asphaltènes et non organiques) qui restaient. Suivi de celui de l'eau seule avec présence de la chaleur (eau à 50 °C) Figure III-15. Dans laquelle on peut voir que l'intensité des pics est réduite à environ de la moitié par rapport au chromatogramme du sable non lavé Figure III-13, finalement le chromatogramme de l'eau seul n'a pas tellement diminué car on peut voir un changement presque imperceptible dans la Figure III-16. La perte d'hydrocarbures indiquée dans les Figure III-14 à 16, correspond parfaitement aux pourcentages de pétrole brut retiré du sable présentés dans les résultats précédents.

Le pic qui on observe dans tous les figure a un temps de rétention de 70.6 min corresponde à « Acide phtalique, ester de di(6-méthylhept-2-yle) », est peut être du a une contamination de la colonne de GC, puisque la même colonne est utilise pour tout les analyse au niveau de CRAPC.

Le grand retrait de pétrole brut enregistré ici par TEXAPON N 70 dans le chromatogramme GC (Figure III-14) est incomparable et bien meilleur que d'autres études qui ont utilisé d'autres surfactants et biosurfactants pour la même raison, (Urum et al. 2006), utilisé SDS, Saponine et Rhamnolipid à 0,1 % en masse pour laver les sols contaminés avec du pétrole brut, ont trouvé des chromatogrammes GC pour les trois tensioactifs avec des résidus élevés dans la gamme de C₁₁ à C₃₁. (Fanaei et al. 2020) ont également utilisé du Rhamnolipid et de Surfactine comme mélange de biosurfactant à 0,6 g/L pour lavage les sols contaminés par le

pétrole brut, ont constaté que le chromatogramme GC montrait des pics nets et distincts constitués principalement de C13 à C37.

Une étude détaillée par spectrométrie de masse (MS) devrait être menée plus avant pour déterminer s'il existe des préférences dans l'élimination des composants du pétrole brut du sol avec les différentes conditions de fonctionnement. Comme les aromatiques sont connus pour leur toxicité plus élevée par rapport aux aliphatiques, de plus, les aromatiques ont tendance à être plus récalcitrants et donc leur élimination du sol est hautement souhaitable. En revanche, les composants aliphatiques résiduels devraient se dégrader naturellement (Urum et al. 2006).

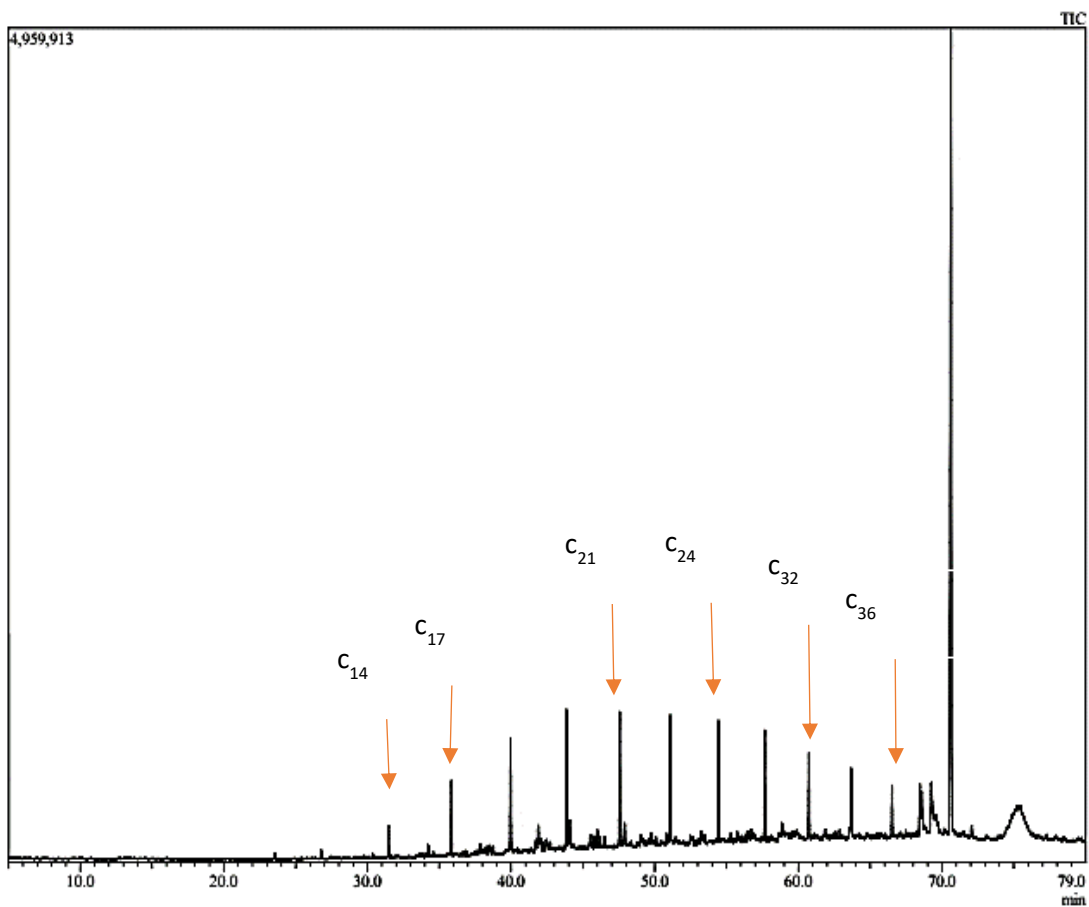


Figure III-13 Chromatogramme GC/MS de sable contaminé par du pétrole brut altéré non lavé (référence).

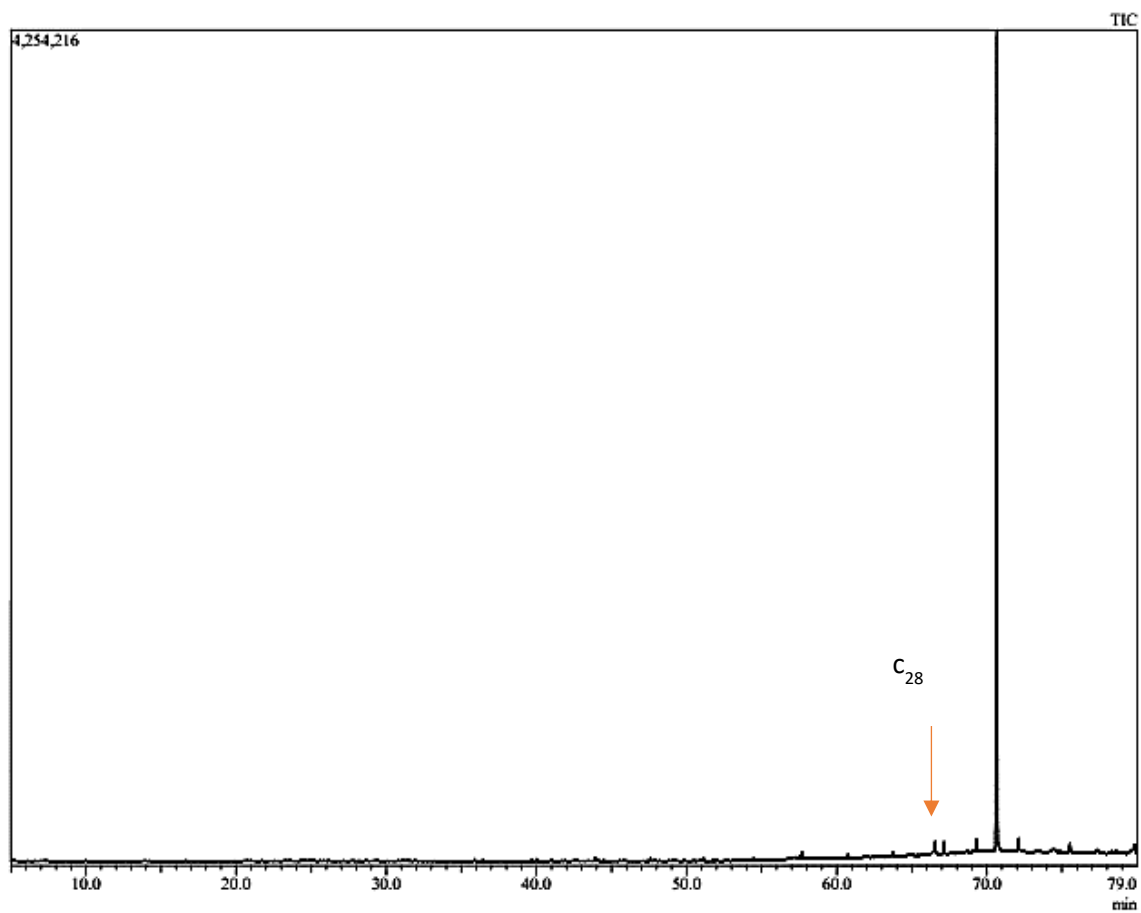


Figure III-14 Chromatogramme GC/MS de sable contaminé par du pétrole brut altéré lavé par solution de SLES a 25CMC

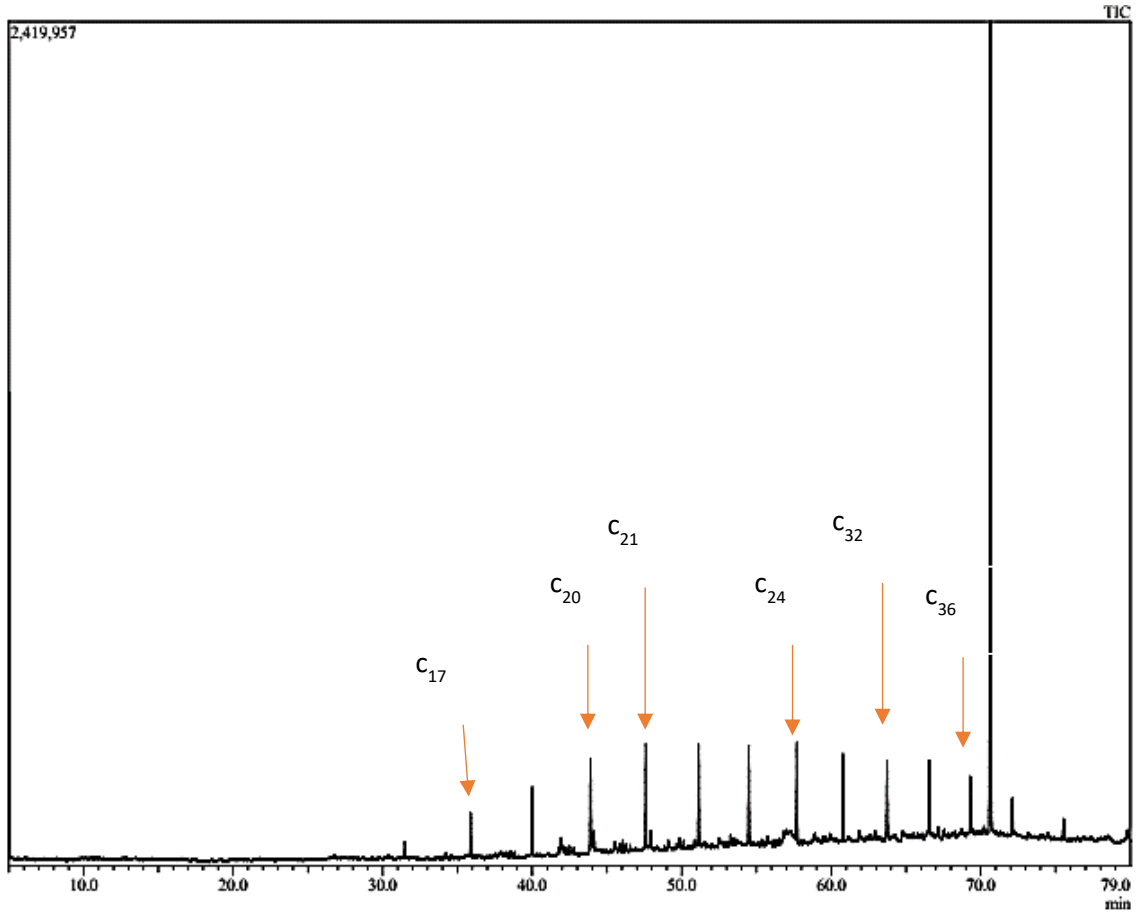


Figure III-15 Chromatogramme GC/MS de sable contaminé par du pétrole brut altéré lavé par l'eau chaude a 50 °C

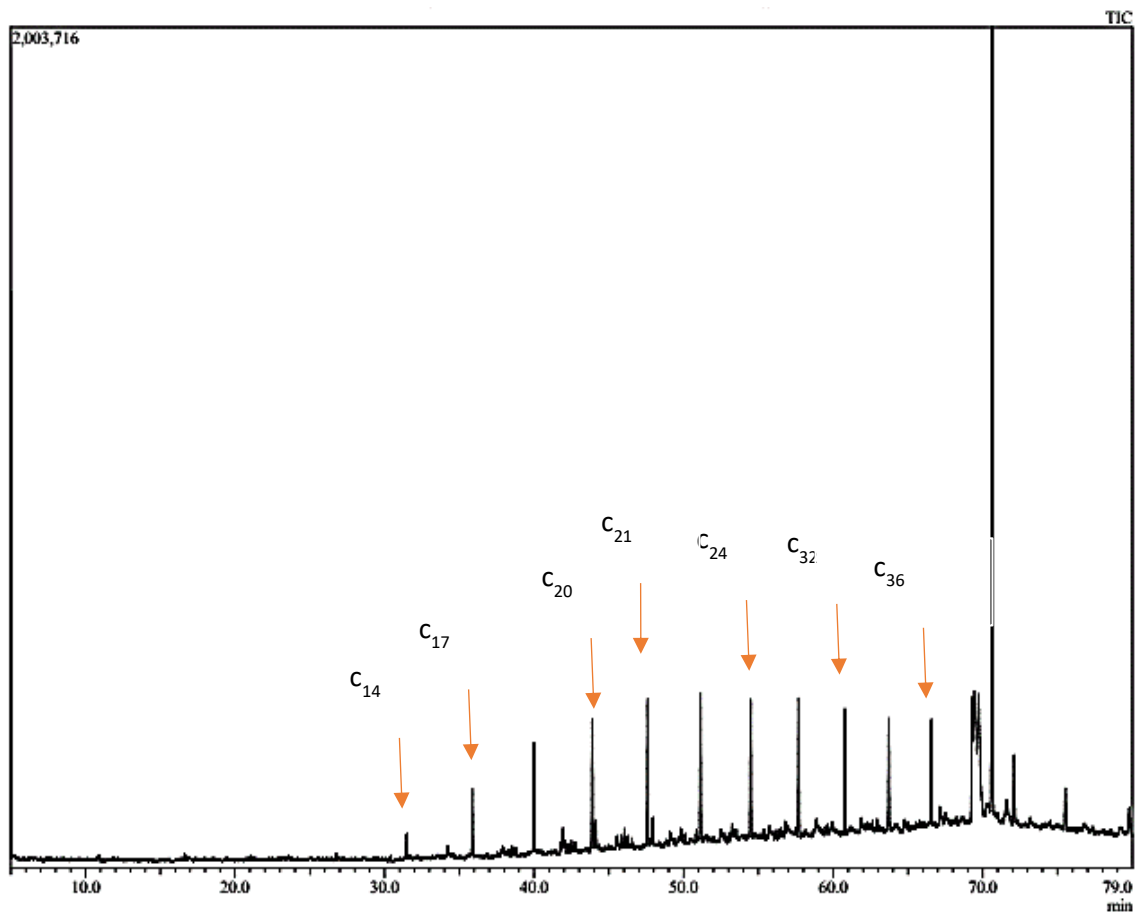


Figure III-16 Chromatogramme GC/MS de sable contaminé par du pétrole brut altéré lavé par l'eau seule à température ambiante.

III.7 Discussion des résultats

Les meilleures conditions opératoires déduites de l'ensemble de l'étude ont été retenues pour réaliser un ultime test de lavage (température de 50 °C, concentration TEXAPON N 70 de 10 CMC, fluidisation pendant 30 min en mode fluidisation/arrêt à 5/1 min). Le taux d'élimination du HPT obtenu était de 99,02 % laissant dans le sol un degré de contamination de 229 mg/kg qui est en dessous de la réglementation française où une concentration de 500 mg/kg de matière sèche est le seuil légal de contaminants hydrocarbonés dans les sols (Légifrance 2010).

En raison de la dépendance de l'efficacité du lavage du sol à de nombreuses propriétés du sol (par exemple, le degré de contamination initial, la distribution granulométrique, le pH, la salinité, la matière organique et inorganique...) et les conditions de lavage (par exemple, le type de contact liquide-solide, la température, le type et la concentration de tensioactif, rapport volumique solution/sol...), la comparaison avec d'autres études est limitée. Quoi qu'il en soit, nous essayons de comparer avec certaines études qui ont utilisé des aspects similaires aux nôtres. Le Tableau I-3 résume quelques études de la littérature qui correspondent à notre recherche dans une ou plusieurs variables, montrant les meilleures conditions qui ont révélé leurs meilleurs résultats. Les trois premières lignes du tableau représentent des études ayant utilisé le Texapon comme tensioactifs pour la solution de lavage. Sans tenir en compte la technique de lavage, l'élimination relativement faible du HPT de 70 % (par rapport à la nôtre) peut être due au Texapon lui-même, car il s'agit d'un grade commercial avec différentes masse moléculaire (Texapon 40, Texapon 5, Texapon 70) pouvant entraîner des effets différents sur la mobilisation du HPT. La concentration utilisée peut également être une raison directe en plus du degré de contamination initial. En effet, avec la grande différence de concentration des solutions utilisées par Luis G. Torres et al., (2003) et celles de L. G. Torres et al., (2005) (12,4% et 1% respectivement), on voit qu'il existe une grande différence d'élimination du HPT. bien que nous ayons utilisé moins de concentration que Hernández-Espriú et al., (2013) (0,2 contre 0,5%), nous avons obtenu une meilleure élimination du HPT qui peut être renvoyée aux autres conditions (fraction fine, pH, température...).

En ce qui concerne l'utilisation de la fluidisation, comme mentionné précédemment, Niven & Khalili, (1998b) ont réalisé le lavage à flux ascendant en utilisant uniquement de l'eau et du

gaz (N₂) comme flux supplémentaire pour améliorer l'agitation de lit. Malgré leurs excellents résultats, l'âge de la contamination n'était pas réaliste, la contamination a été faite 2 min avant le lavage. L'utilisation du gaz et de ses équipements pourrait être comptabilisée en surcoût et nous pouvons le comparer à l'utilisation de surfactant dans notre cas.

L'utilisation du lavage sur colonne à flux descendant (Kuyukina et al. 2005; Huguenot et al. 2015) est une technique chronophage. L'effet de l'âge de la contamination réapparaît car avec une contamination artificielle juste avant les expériences, une élimination de 82 % de HPT a été mesurée par Kuyukina et al., (2005), alors qu'avec une contamination réel vieillissante, le taux de dépollution n'est plus que de 1 % observée par Huguenot et al., (2015). La comparaison de cette dernière avec notre contamination âgée d'un an, révèle l'effet de la fluidisation sur la rupture du squelette du sol libérant l'huile piégée.

Dans le reste du Tableau I-3 clôturant certaines autres recherches, d'autres tensioactifs et d'autres techniques de lavage ont été employées. En général l'utilisation des agitateurs de laboratoire rend difficile la mise à l'échelle et l'extrapolation des résultats à des niveaux industriels. Ces autres recherches donnent un aperçu de l'utilisation de biosurfactant (Rhamnolipid, Surfactine) qui sont plus dégradables et plus respectueux de l'environnement.

III.8 Modélisation de procédé

En conclusion de cette étude, nous élaborons un modèle mathématique qui regroupe les paramètres étudiés dans une seule équation et aide à prédire d'autres résultats et à calculer numériquement d'autres réponses pour le processus étudié dans la région étudiée. Les modules mathématiques présentent des avantages économiques, en réduisant le nombre d'expériences en gagnant du temps, du matériel utilisé et des efforts.

Dans le modèle établi, le taux d'élimination HPT était exprimé en masse d'hydrocarbure désorbé/extrait (la différence entre le degré de contamination avant et après le lavage) par minutes, ainsi nous suivons la variation du débit des hydrocarbures extraits comme une fonction des paramètres étudiés ci-dessus à savoir : temps, température et concentration TEXAPON N 70.

Pour élaborer l'équation globale, nous avons commencé par tracer d'abord les courbes de variation du débit d'extraction des hydrocarbures en fonction de chacun des trois paramètres, puis nous avons combiné les effets en une seule équation.

- **Modèle d'effet de temps de lavage**

Pour le modèle de l'effet de temps de fluidisation, nous avons utilisé les résultats expérimentaux présentés dans la section III.5.3. Le Tableau III-3, groupe le taux d'élimination HPT à différents temps de fonctionnement avec le débit extrait. Ce dernier est tracé en fonction du temps de fluidisation sur la Figure III-17.

Tableau III-3 les données expérimentales pour la modélisation de l'effet de temps de lavage

Temps (minute)	HPT éliminé (%)	Débit de f(t) g/min
3.5	70.85	4.755
5	76.84	3.610
6.4	79.71	2.881
30	82.67	0.647
60	93.54	0.366

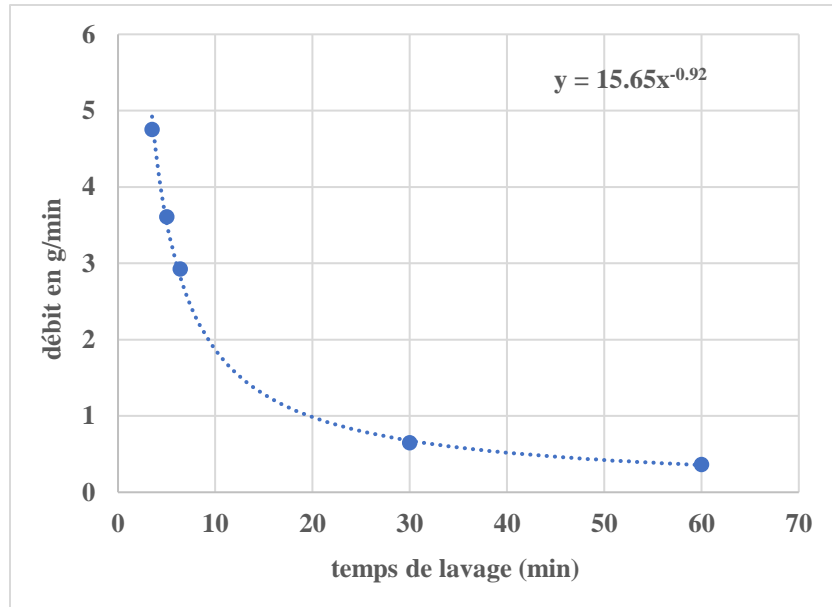


Figure III-17 Evolution du débit des HPT extrait avec le temps .

L'allure de cette courbe correspond parfaitement à la cinétique d'élimination du PHT discutée précédemment, on voit bien que le débit d'extraction des hydrocarbures décroît fortement sur les 20 premières minutes de l'expérience puis il continue à décroître mais lentement. Cette diminution est causée par le fait qu'au début de l'expérience, la majorité des hydrocarbures à la surface des grains de sable faciles à détacher sont extraits et le reste est fortement attaché à la matrice du sol.

A l'aide de la régression dans le logiciel Excel nous avons établi l'équation de cette courbe comme suit :

$$f(t) = 15.538t^{-0.921} \quad (\text{III.1})$$

Cette équation est valable pour le domaine de temps $t \in [3,5,60]$ en minutes, et à une concentration TEXAPON N 70 de 25 CMC et à la température ambiante.

- **Modèle d'effet de concentration de tensioactif**

En supposant maintenant que le débit d'extraction des PHT s'exprime comme le produit de deux équations : l'une dépend uniquement du temps et l'autre dépend de la concentration en tensioactif, d'une manière que ce prend cette forme :

$$G(t, C) = f(t) \times k(C) \quad (\text{III.2})$$

L'idée est de tracer l'évolution de la fonction $k(C) = \frac{G(t,C)}{f(t)}$ en fonction de la concentration du tensioactif et de déterminer par régression l'équation qui correspond à l'évolution obtenue.

La fonction $f(t)$ a été déjà établie. A partir des résultats de la section III.5.5, nous calculons le débit des hydrocarbures extraits $G(t, C)$. Les résultats expérimentaux du taux d'élimination des PHT sont présentés dans le Tableau III-4. Ainsi que le débit d'extraction et la valeur de la fonction $k(C)$. La Figure III-18 présente le tracé d'évolution de $k(C)$ en fonction de la concentration de TEXAPON N 70.

Tableau III-4 les donnes expérimentales pour la modélisation de l'effet de concentration de TEXAPON N 70

HPT éliminé (%)	Concentration (CMC)	Débit de G(t,C) (g/min)	$k(C) = \frac{G(t,C)}{f(t)}$
70.21	1	0.550	0.811
76.43	3	0.598	0.883
81.88	5	0.641	0.946
96.15	10	0.753	1.111

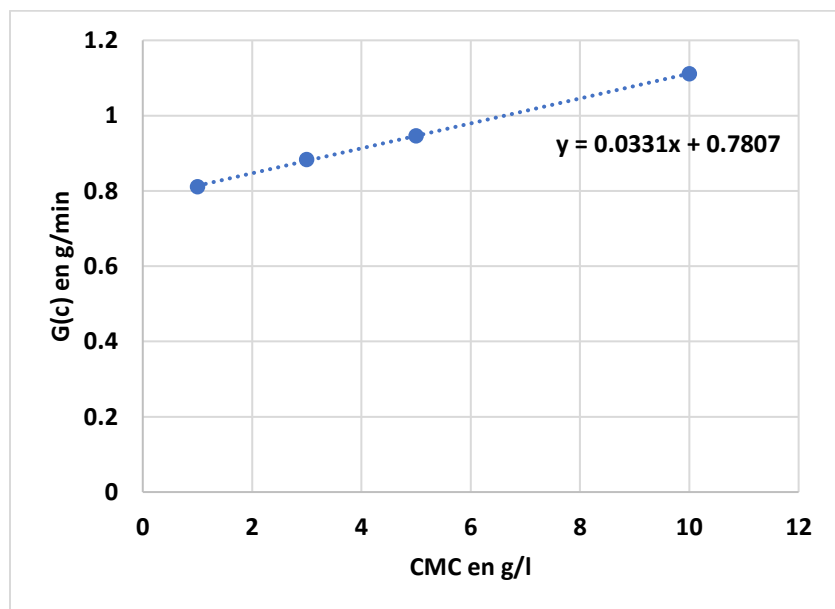


Figure III-18 Evolution du débit des HPT extrait avec la concentration de TEXAPON N 70 .

On constate que l'évolution de ce nouveau débit augmente linéairement, mais à partir de 10 CMC cette évolution devient quasi constante.

L'équation du graphe obtenu est :

$$k(C) = 0.0331C + 0.7807 \quad (\text{III.3})$$

Où C, est la concentration en tensioactif exprimée en nombre de CMC. De ce fait la nouvelle équation qui exprime le débit extrait en fonction du temps de fluidisation et de la concentration prend la forme suivante

$$G(t, C) = (15.538t^{-0.921})(0.0331C + 0.7807) \quad (\text{III.4})$$

Cette équation est valable à la température ambiante et dans les domaines suivants : $t \in [3.5, 60]$, $C \in [1, 10]$.

- **Modèle d'effet de température**

Enfin, suivant la même méthode, c'est-à-dire qu'on considère également que le débit d'extraction du PHT est un produit de trois fonctions dépendant respectivement du temps, de la concentration en tensioactif et de la température

$$G(t, C, T) = f(t) \times k(C) \times h(T) \quad (\text{III.5})$$

Les deux premières équations ont déjà été établies ($f(t) \times k(C)$) la troisième $h(T)$ dépendant de la température est celle que l'on trouve basant sur les données présentées dans le Tableau III-5. Les résultats expérimentaux sont ceux présentés dans la section III.5.6

L'évolution de la fonction $h(T)$ en fonction de la température est tracée sur la Figure III-19 Evolution du débit des HPT extrait avec la température .

Tableau III-5 les données expérimentales pour la modélisation de l'effet de la température.

HPT éliminé (%)	Température (°C)	Débit de G(t,C,T) (g/min)	$h(T) = \frac{G(t, C, T)}{f(t) \times g(C)}$
70.21	22	0.550	0.997
75.44	40	0.591	1.071
79.40	50	0.622	1.127

La fonction $h(T)$ évolue également linéairement avec l'augmentation de la température. La combinaison de la température et de la présence de tensioactif conduit à un effet positif sur le débit de l'extraction. Ces paramètres combinés agissent sur la tension interfaciale et la viscosité des hydrocarbures améliorant leur mouvement et leur solubilité dans l'eau.

L'expression de $h(T)$ est la suivante :

$$h(T) = \frac{G(t,C,T)}{f(t) \times k(C)} = 0.0046T + 0.8936 \quad (\text{III.6})$$

Avec T c'est la température de la solution de lavage en °C.

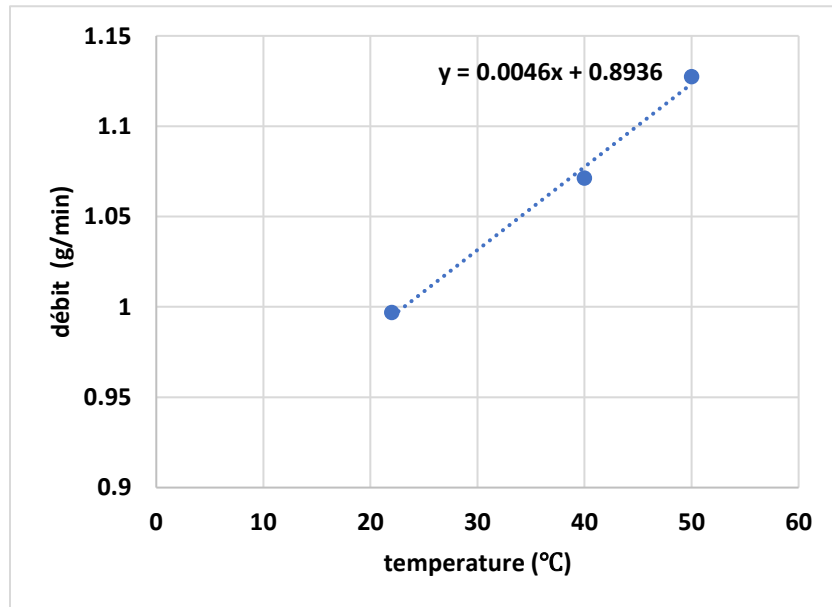


Figure III-19 Evolution du débit des HPT extrait avec la température .

Une dernière étape supplémentaire à l'équation globale, puisque le mode fluidisation/arrêt de lavage a montré un grand effet sur l'élimination du HPT, par conséquent une interférence remarquable sur le modèle généré, le modèle généré a été multiplié par un facteur correctif " $\alpha = 0,907$ " qui représente le mode de fluidisation/arrêt, qui peut être défini comme la fraction de l'élimination du HPT trouvée par les expériences à celle prédite par le modèle pour les mêmes expériences.

Finalement, l'expression du débit de HPT extraite qui dépend du temps, de la température et de la concentration de la solution de lavage en surfactant s'établit comme suit :

$$g(t, C, T) = 0.907(15.538t^{-0.921})(0.0331C + 0.7807)(0.0046T + 0.8936) \quad (\text{III.7})$$

Cette équation est valable dans les domaines suivants : $t \in [3.5,60]$, $C \in [1,10]$ et $T \in [20,50]$, dans lequel le temps est exprimé en minutes, la concentration en CMC et la température en °C.

Afin de valider ces résultats, d'autres expériences de lavage supplémentaires ont été réalisées en faisant varier les trois paramètres dans le domaine étudié. Les conditions expérimentales et les résultats d'élimination HPT sont représentés dans le Tableau III-6. La validité de cette équation a été évaluée en examinant l'erreur relative (ER) entre les débits calculés à l'aide du modèle généré et les débits mesurés expérimentalement. L'erreur relative est définie comme suit:

$$ER = \frac{|(\text{Débit théorique} - \text{Débit pratique})|}{\text{Débit théorique}} \quad (\text{III.8})$$

On voit bien que l'erreur maximale trouvée était de l'ordre de 16.6%. Ces erreurs peuvent être attribuées à de nombreuses erreurs cumulées à différentes étapes de l'expérimentation (homogénéisation de l'échantillon, fluidisation, extraction, pesée...) qui a des interférences inévitables, de plus les expériences de validation ont été menées après un an des autres expériences utilisées pour développer le modèle, c'est-à-dire que le sol contaminé utilisé pour les expériences de validation a été vieilli pendant 2 ans, au lieu d'un an, cela peut affecter directement la quantité de HPT éliminée.

Tableau III-6 Conditions opératoires des essais de test de la corrélation et erreurs relatives.

Temps (min)	Température (°C)	Concentration (CMC)	HPT éliminé (%)	Débit pratique (g/min)	Débit théorique (g/min)	Erreur relatif (%)
20	20	2	60.53	0.71	0.82	4.61
35	20	2	61.73	0.41	0.49	6.92
12	20	4	73.06	1.43	1.42	-11.19
20	35	4	85.37	1.00	0.95	-16.63
10	20	10	70.97	1.67	2.05	10.00
8.5	20	10	78.49	2.17	2.38	-0.80
6	20	10	84.63	3.31	3.26	-11.75
60	20	10	93.54	0.37	0.39	-2.97
30	50	10	99.02	0.77	0.85	-0.99
30	20	10	95.85	0.75	0.74	-11.45

Malgré toutes les interférences susmentionnées, le modèle établi peut toujours être utile pour choisir le niveau optimal d'un paramètre clé au niveau industriel. La Figure III-20 montre les tracés des contours de l'évolution de l'élimination du HPT avec le temps et la concentration de surfactant sur la base du modèle généré (corrélation III.7) à des températures fixes, où nous pouvons facilement prédire le paramètre optimal pour obtenir l'élimination souhaitée du HPT.

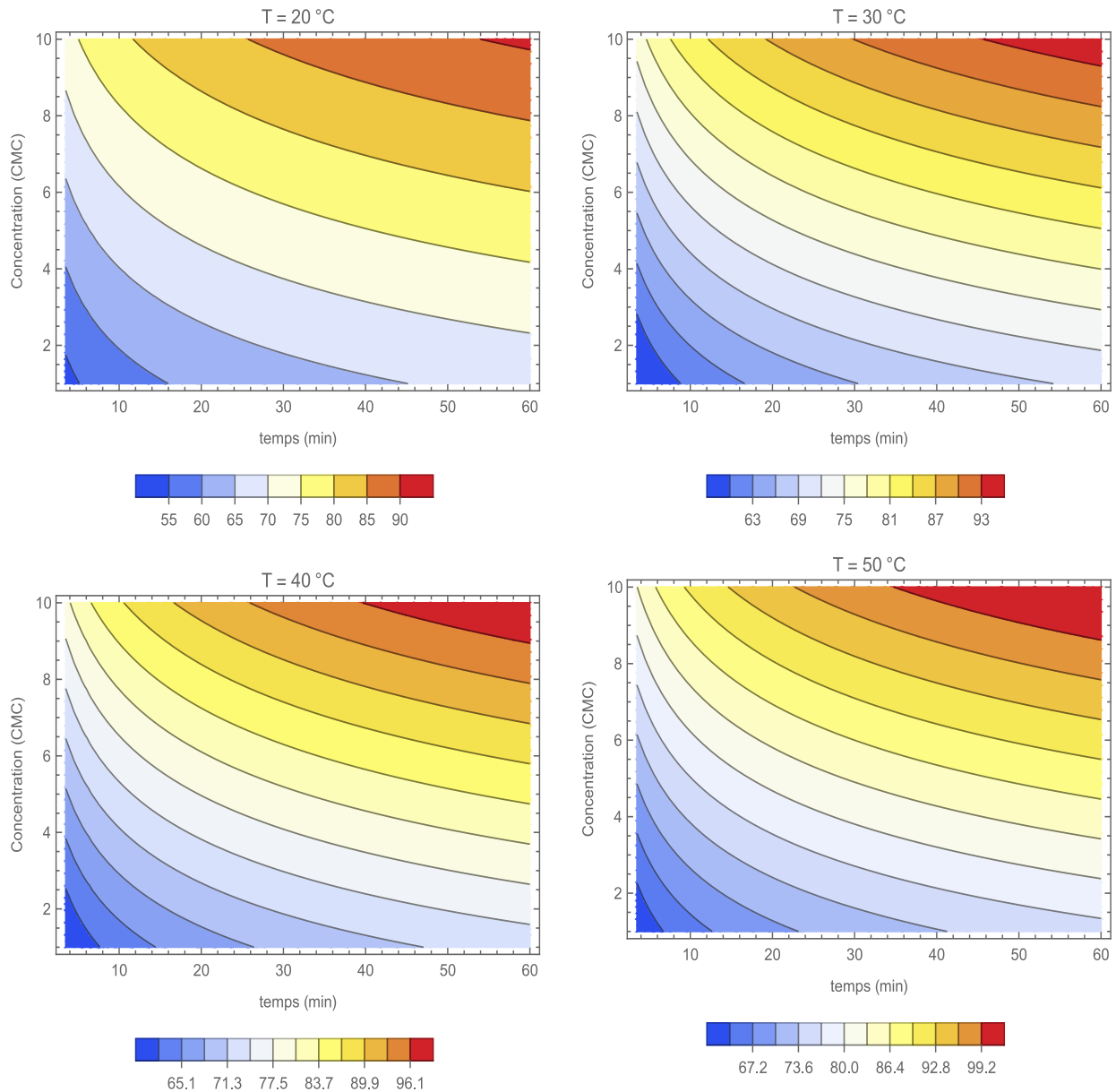


Figure III-20 les contours d'évolution de l'élimination du HPT avec le temps et la concentration de surfactant en se basant sur le modèle généré.

III.9 Traitement de la solution de lavage

Étant donné que la procédure de lavage du sol consiste en un déplacement de la contamination du sol vers la solution, il est important d'examiner l'étendue de cette contamination dans la solution après la séparation de l'huile suite à sa décantation. Cela se fait en mesurant la demande chimique en oxygène (DCO). Pour cela, une partie de la solution de lavage (à 4 CMC) a été collectée et filtrée, puis la DCO a été mesurée par spectrophotométrie à l'aide du kit de test LCK 114 (HACH, Allemagne). Les résultats indiquent une forte contamination de l'eau estimée à 949 mg/l. Cela indique qu'un traitement supplémentaire de la solution de lavage est nécessaire pour obtenir un processus durable.

Les résultats de la photodégradation par ZnO et de l'adsorption sur charbon actif sont présentés dans la Figure III-21, et Figure III-22 respectivement.

La Figure III-21 montre l'activité photo-catalytique de ZnO sur TEXAPON N 70. On remarque que l'intensité du pic d'absorption diminue progressivement avec le temps, de sorte qu'après 45 minutes, l'efficacité de dégradation constatée qu'est encore faible, $D = 29,6 \%$. En doublant la durée de l'expérience (150 min), 48,93 % de dégradation a été atteints.

Pour le processus d'adsorption, des remarques similaires ont été observées (Figure III-22) où 38,14 % de TEXAPON N 70 ont été adsorbés sur le charbon actif, et après 150 min, l'adsorption a atteint 50,52 %. Bien que la cinétique d'adsorption semble être plus rapide que la photo-dégradation pendant la première heure de l'expérience, elles atteignent presque le même taux de remédiation après 150 min. en fait le taux d'adsorption légèrement meilleur Compensé par le fait que l'utilisation de charbon actif pour le traitement de la contamination peut être considérée comme une autre étape pour fuir le problème puisqu'il s'agit d'un autre déplacement des contaminants (du sol à l'eau au charbon actif) . D'autre part, l'utilisation de la photo-dégradation est une technique prometteuse car elle ne laisse pas de résidus nocifs.

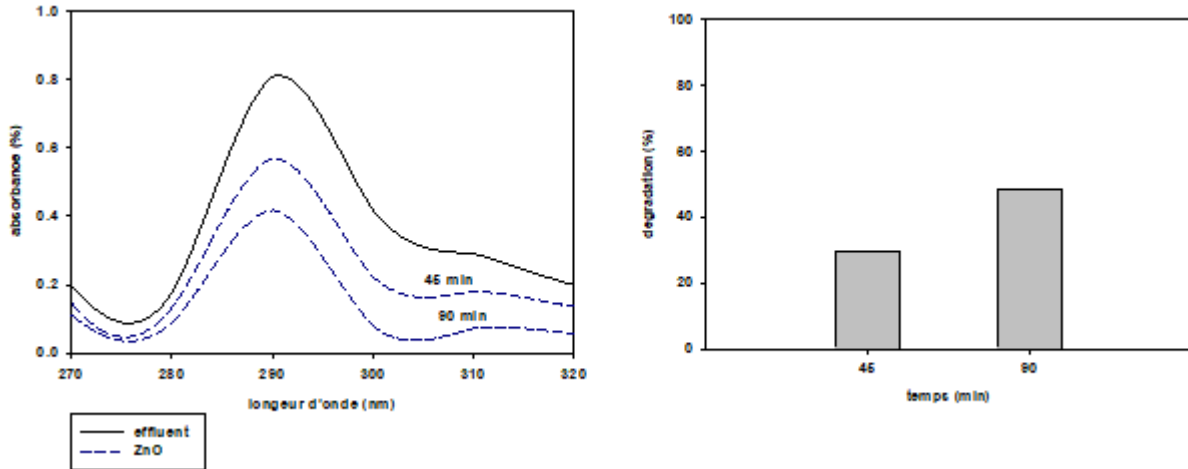


Figure III-21 Spectres UV-visibles et courbes d'efficacité de photodégradation des effluents par ZnO.

Nouasria et al. 2022 dans leur étude sur la dégradation des colorants à l'aide de différents semi-conducteurs a constaté que la combinaison entre les matériaux ZnO dopés au Cu et Cu₂O améliorait le processus photo-catalytique avec une dégradation complète du rouge Congo en 120 min. L'amélioration a été apportée au niveau optique avec l'utilisation d'oxyde de zinc dopé (ZnO dopé au Cu) qui a amélioré l'activation du ZnO dans la gamme ultraviolette de la lumière solaire, et la combinaison de ZnO dopé au Cu avec Cu₂O qui a prolongé l'absorption dans la région visible. De plus, au niveau énergétique, la combinaison des stratégies de dopage et de couplage a augmenté la séparation de charge et la durée de vie des paires électron-trou.

Nos résultats donnent un aperçu de la possibilité de remédier aux effluents produits et de dégrader le TEXAPON N 70, cela donne également une vision pour une étude plus approfondie en utilisant de meilleur semi-conducteur et en étudiant des paramètres plus importants.

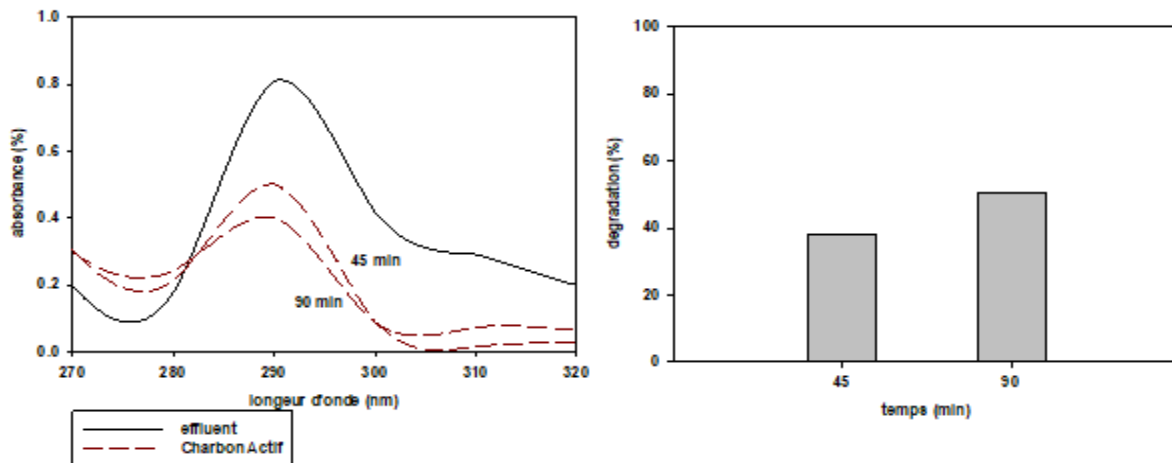


Figure III-22 Spectres UV-visibles et courbes d'efficacité d'adsorption des contaminant par le charbon actif

Conclusion générale

La méthode de fluidisation liquide – solide pour la remédiation des contaminants a été étudiée à travers des expériences systématiques sur des sables contaminés par du pétrole brut dans une colonne à l'échelle du laboratoire. Les expériences ont été opérées sur un sable fin uniforme (diamètre moyen égal à 199,76 μm) avec une contamination de 23,490 mg/kg âgée d'un an. Deux solutions de lavage (eau seule et solution de surfactant TEXAPON N 70) ont été utilisées en combinaison avec différentes conditions de fonctionnement (temps de lavage, température, concentration et mode de fonctionnement). Les résultats ont permis de tirer quelques conclusions générales.

L'efficacité de la dépollution par l'eau seule à température ambiante est très faible, et il n'existe aucun effet significatif du temps de lavage sur l'élimination du HPT. Même après 120 minutes de fonctionnement, seuls 20 % de HPT ont été éliminés avec une contamination résiduelle encore élevée (18,550 mg/kg). En réalité, cela est causé en grande partie à la mauvaise qualité de la fluidisation des particules, ce qui empêche le détachement des hydrocarbures. On voit apparaître une forte agrégation des particules et la formation des courts-circuits dans le lit de sable. L'observation visuelle du processus de fluidisation à deux phases (eau seule – pétrole brute) révèle la formation d'une couche de particules mixtes de sable et d'huile (Figure III-2) qui "flotte" à la surface du lit et qui s'élimine progressivement avec le temps. Dans de telles conditions, la fluidisation seule n'est pas suffisante.

La température de la solution de lavage exerce un effet notable sur l'élimination des HPT. On a pu constater que le degré de dépollution atteint environ 50 % à 50 °C. Sur la base de ces résultats, et puisque le lavage à l'eau seule est la solution optimale à la fois économique et respectueuse de l'environnement, d'autres travaux utilisant l'énergie solaire en tant que source de chaleur ou l'eau géothermale devraient être entreprises. Nous prévoyons de meilleurs résultats à des températures plus élevées avec une technique rentable et respectueuse de l'environnement.

Avec l'utilisation du tensioactif TEXAPON N 70 dans la solution de lavage, une efficacité élevée pour l'élimination du HPT a été observée, et toutes les observations susmentionnées sur la fluidisation du lit lors de l'utilisation à l'eau seule ne sont pas apparues. La fluidisation s'est parfaitement produite dès les premières minutes de l'opération. Concernant l'effet de la durée de fluidisation, les tests ont montré que l'élimination des HPT se déroule avec une cinétique rapide

au cours des quatre premières minutes (4 premiers litres), ensuite ralentit. L'utilisation du mode de fonctionnement dit fluidisation/arrêt est recommandée car il permet d'améliorer le mélange au sein du lit et d'intensifier les collisions entre les différentes fractions du lit. Avec ce mode, le temps de fonctionnement et le volume de solution de lavage sont considérablement réduits. Par ailleurs, la température possède peu d'effet sur l'élimination du HPT car son effet est complètement masqué par l'effet induit par la présence du tensioactif. La concentration optimale de surfactant s'est avérée être à 10 CMC.

Dans des conditions optimales de fonctionnement (température de 50°C, concentration en Texapon de 10 CMC, 30 minutes de fluidisation avec rapport fluidisation/arrêt de 5/1 min), l'élimination du HPT a atteint 99,2 % conduisant à un degré de contamination résiduaire de 229 mg/kg qui est en dessous du seuil légal recommandé dans les réglementations de certains pays. Ces résultats prometteurs encouragent la mise à l'échelle de la recherche au niveau industriel avec des ressources propres et durables.

Les expériences préliminaires sur l'adsorption de TEXAPON N 70 sur le sol ont montré une quantité adsorbée acceptable et biodégradable, les résultats de GC-MS montrent également que seules des traces des hydrocarbures dans la gamme C24-C36 restent dans le sable.

Bien que le procédé et les tensioactifs étudiés aient donné de bons résultats, il semble important d'étudier les effets d'autres paramètres tels que le type de sol, la vitesse de fluidisation et l'adsorption de TEXAPON N 70 à la surface du sol. Ainsi, d'autres investigations devaient être menées à l'aide de différents surfactants et biosurfactants testant la signification de chaque facteur seul et les interactions entre ces mêmes facteurs.

A titre de recommandation aussi, des statistiques précises des zones polluées et du degré de contamination devraient être réalisées sur l'ensemble du territoire national. Des normes et des réglementations devraient aussi être établies pour la pollution admissible.

Bibliographie

- Agnello AC (2016) Potential of alfalfa for use in chemically and biologically assisted phytoremediation of soil co-contaminated with petroleum hydrocarbons and metals To cite this version : HAL Id : tel-01319036
- Allen Shane E, Harris DD (2019) soil washing process and apparatus. 1
- An CJ, Huang GH, Wei J, Yu H (2011) Effect of short-chain organic acids on the enhanced desorption of phenanthrene by rhamnolipid biosurfactant in soil-water environment. *Water Res* 45:5501–5510. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.08.011>
- Arrar J, Chekir N, Bentahar F (2007) Treatment of diesel fuel contaminated soil in jet-fluidized bed. *Biochem Eng J* 37:131–138. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2007.04.016>
- Barra Caracciolo A, Ademollo N, Cardoni M, et al (2019) Assessment of biodegradation of the anionic surfactant sodium lauryl ether sulphate used in two foaming agents for mechanized tunnelling excavation. *J Hazard Mater* 365:538–545. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2018.11.002>
- Batjes NH, Ribeiro E, Van Oostrum A (2020) Standardised soil profile data to support global mapping and modelling (WoSIS snapshot 2019). *Earth Syst Sci Data* 12:299–320. <https://doi.org/10.5194/ESSD-12-299-2020>
- Ben Mya O, Houga S, Chihouba F, Asla B (2018) Treatment of Algerian crude oil using REB09305 OS demulsifier. *Egypt J Pet* 27:769–773. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2017.11.004>
- Budianta W, Salim C, Hinode H, et al (2010) In-situ Washing by Sedimentation Method for Contaminated Sandy Soil Recommended Citation. *Proc Annu Int Conf Soils, Sediments, Water Energy* 15:
- Canada A (1946) The Canadian system of soil classification. 2nd ed., NRC Resear
- Chaprão MJ, Ferreira INS, Correa PF, et al (2015) Application of bacterial and yeast biosurfactants for enhanced removal and biodegradation of motor oil from contaminated sand. *Electron J Biotechnol* 18:471–479. <https://doi.org/10.1016/j.ejbt.2015.09.005>
- Costinel P (2010) Method and apparatus for washing particulate matter. 2

- Dotto GL, McKay G (2020) Current scenario and challenges in adsorption for water treatment. *J Environ Chem Eng* 8:103988. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103988>
- Fanaei F, Moussavi G, Shekoohian S (2020) Enhanced treatment of the oil-contaminated soil using biosurfactant-assisted washing operation combined with H₂O₂-stimulated biotreatment of the effluent. *J Environ Manage* 271:110941. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110941>
- Finizio A, Patrolecco L, Grenni P, et al (2020) Environmental risk assessment of the anionic surfactant sodium lauryl ether sulphate in site-specific conditions arising from mechanized tunnelling. *J Hazard Mater* 383:. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2019.121116>
- Galli E, Muzzini VG, Finizio A, et al (2019) Ecotoxicity of foaming agent conditioned soils tested on two terrestrial organisms. *Environ Eng Manag J* 18:1703–1710. <https://doi.org/10.30638/eemj.2019.160>
- Gao YC, Guo SH, Wang JN, et al (2014) Effects of different remediation treatments on crude oil contaminated saline soil. *Chemosphere* 117:486–493. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.08.070>
- Gautam P, Bajagain R, Jeong SW (2020) Combined effects of soil particle size with washing time and soil-to-water ratio on removal of total petroleum hydrocarbon from fuel contaminated soil. *Chemosphere* 250:126206. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126206>
- Gitipour S, Hedayati M, Madadian E (2015) Soil Washing for Reduction of Aromatic and Aliphatic Contaminants in Soil. *Clean - Soil, Air, Water* 43:1419–1425. <https://doi.org/10.1002/clen.201100609>
- Gitipour S, Sorial GA, Ghasemi S, Bazyari M (2018) Treatment technologies for PAH-contaminated sites: a critical review. *Environ Monit Assess* 190:. <https://doi.org/10.1007/s10661-018-6936-4>
- Grenni P, Caracciolo AB, Patrolecco L, et al (2018) A bioassay battery for the ecotoxicity assessment of soils conditioned with two different commercial foaming products. *Ecotoxicol Environ Saf* 148:1067–1077. <https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2017.11.071>
- Han M, Ji G, Ni J (2009) Washing of field weathered crude oil contaminated soil with an environmentally compatible surfactant, alkyl polyglucoside. *Chemosphere* 76:579–586. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.05.003>
- Hao Y, Lu M, Dong C, et al (2016) Experimental Investigation on Oil Enhancement Mechanism of Hot Water Injection in tight reservoirs. *Open Phys* 14:703–713. <https://doi.org/10.1515/phys-2016-0079>

- Heidarinejad Z, Dehghani MH, Heidari M, et al (2020) Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. *Environ. Chem. Lett.* 18:393–415
- Hernández-Espriú A, Sánchez-León E, Martínez-Santos P, Torres LG (2013) Remediation of a diesel-contaminated soil from a pipeline accidental spill: Enhanced biodegradation and soil washing processes using natural gums and surfactants. *J Soils Sediments* 13:152–165. <https://doi.org/10.1007/s11368-012-0599-5>
- Huang Z, Wang D, Ayele BA, et al (2020) Enhancement of auxiliary agent for washing efficiency of diesel contaminated soil with surfactants. *Chemosphere* 252:126494. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126494>
- Huguenot D, Mousset E, Hullebusch ED Van, Oturan MA (2015) Combination of surfactant enhanced soil washing and electro-Fenton process for the treatment of soils contaminated by petroleum hydrocarbons. *J Environ Manage* 153:40–47. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.01.037>
- Jiang C, Cui S, Han Q, et al (2019) Study on Application of Activated Carbon in Water Treatment. In: *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*
- Karen M (2013) method and system for decontaminating sand. 1:1–17
- Khalladi R, Benhabiles O, Bentahar F, Moulai-Mostefa N (2009) Surfactant remediation of diesel fuel polluted soil. *J Hazard Mater* 164:1179–1184. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.024>
- Khan A., Richardson J. (1989) FLUID-PARTICLE INTERACTIONS AND FLOW CHARACTERISTICS OF FLUIDIZED BEDS AND SETTLING SUSPENSIONS OF SPHERICAL PARTICLES. *chem eng comm* 78:111–130
- Khodja M, Paul J, Mimouni N, Duplay J (2017) Waste treatment in an Algerian oil field and perspectives of bioremediation Waste treatment in an Algerian oil field and perspectives of bioremediation
- Kummer V, Masková J, Matiasovic J, Faldyna M (2009) Morphological and functional disorders of the immature rat uterus after postnatal exposure to benz [a] anthracene and benzo [k] fluoranthene. 27:253–258. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2008.11.001>
- Kuppusamy S, Thavamani P, Venkateswarlu K, et al (2017a) Remediation approaches for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contaminated soils: Technological constraints, emerging trends and future directions. *Chemosphere* 168:944–968. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.115>
- Kuppusamy S, Thavamani P, Venkateswarlu K, et al (2017b) Remediation approaches for polycyclic

- aromatic hydrocarbons (PAHs) contaminated soils: Technological constraints, emerging trends and future directions. *Chemosphere* 168:944–968. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.115>
- Kuyukina MS, Ivshina IB, Makarov SO, et al (2005) Effect of biosurfactants on crude oil desorption and mobilization in a soil system. *Environ Int* 31:155–161. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.09.009>
- Lai CC, Huang YC, Wei YH, Chang JS (2009) Biosurfactant-enhanced removal of total petroleum hydrocarbons from contaminated soil. *J Hazard Mater* 167:609–614. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.017>
- Leal-Calderon F, Schmitt V, Bibette J (2007) *Emulsion science Basic principles*, second. springer
- Lee JK, Kim BU, Park D (1999) Thermal Treatment of Petroleum Contaminated Soils by a Fluidized Bed Desorber. *Korean J Chem Eng* 16:684–687. <https://doi.org/10.1007/BF02708152>
- Légifrance (2010) Arrêté du 28 octobre 2010 relatif aux installations de stockage de déchets inertes
- Leva M (1959) *Fluidization*. McGraw-Hill Chemical engineering series., New York ; Toronto ; London
- Liu J, Xue J, Yuan D, et al (2019) Surfactant Washing to Remove Heavy Metal Pollution in Soil: A Review. *Recent Innov Chem Eng (Formerly Recent Patents Chem Eng* 13:3–16. <https://doi.org/10.2174/2405520412666190912151737>
- Liu J, Zhao L, Liu Q, et al (2021) A critical review on soil washing during soil remediation for heavy metals and organic pollutants. *Int J Environ Sci Technol*. <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03144-1>
- Mao X, Jiang R, Xiao W, Yu J (2015) Use of surfactants for the remediation of contaminated soils: A review. *J Hazard Mater* 285:419–435. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.12.009>
- Mebarka DH, Taleb S, Benghalem A, et al (2012) Residue analysis of some PAHs in some algerian soil: A preliminary environmental impact assessment. *Energy Procedia* 18:1125–1134. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.05.127>
- Meshari Al-Mutairi (2018) SYSTEM AND METHOD FOR REMEDIATION OF OIL - CONTAMINATED SAND. US Pat. 1
- Mulligan CN. RNYBFG (2001) Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: A review. *Eng Geol* 60:371–380. [https://doi.org/10.1016/S0013-7952\(00\)00117-4](https://doi.org/10.1016/S0013-7952(00)00117-4)
- Nikitha T, Satyaprakash M, Vani SS, et al (2017) A Review on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons : Their Transport , Fate and Biodegradation in the Environment. 6:1627–1639

- Niven RK (1998) IN SITU MULTIPHASE FLUIDISATION (" UPFLOW W ASIDNG ") FOR THE REMEDIATION OF DIESEL AND LEAD CONTAMINATED SOILS
- Niven RK, Khalili N (1998a) In situ multiphase fluidization ("upflow washing") for the remediation of hydrocarbon contaminated sands. *Can Geotech J* 35:938–960. <https://doi.org/10.1139/t98-067>
- Niven RK, Khalili N (1998b) In situ multiphase fluidization (" upflow washing ") for the remediation of hydrocarbon contaminated sands. 960:938–960. <https://doi.org/10.1139/cgj-35-6-938>
- Nouasria FZ, Selloum D, Henni A, et al (2021) Gradient doping of Cu(I) and Cu(II) in ZnO nanorod photoanode by electrochemical deposition for enhanced photocurrent generation. *Ceram Int* 47:19743–19751. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.312>
- Nouasria FZ, Selloum D, Henni A, et al (2022) Improvement of the photocatalytic performance of ZnO thin films in the UV and sunlight range by Cu doping and additional coupling with Cu₂O. *Ceram Int* 48:13283–13294. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.207>
- Okparanma RN, Mouazen AM (2013) Determination of Total Petroleum Hydrocarbon (TPH) and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) in Soils. *Appl Spectrosc Rev* 48:458–486. <https://doi.org/10.1080/05704928.2012.736048> T4 - A Review of Spectroscopic and Nonspectroscopic Techniques M4 - Citavi
- Olasanmi IO (2018) BIOREMEDIATION OF DRILL CUTTINGS AND PETROLEUM-CONTAMINATED SOIL USING BIOSURFACTANT-ENHANCED SOIL WASHING, BIOSTIMULATION, AND BIOAUGMENTATION
- Olasanmi IO, Thring RW (2020) Evaluating rhamnolipid-enhanced washing as a first step in remediation of drill cuttings and petroleum-contaminated soils. *J Adv Res* 21:79–90. <https://doi.org/10.1016/J.JARE.2019.07.003>
- Ortiz I, Ávila-Chávez M, Torres L (2018) Removal of α - and β - Endosulfan from Soils by Using Natural and Synthetic Surfactants. *Asian J Environ Ecol* 6:1–11. <https://doi.org/10.9734/ajee/2018/40009>
- Ould Saadi M, Dounit S (2014) Lavage des sables contaminés par les hydrocarbures en colonne à lit fluidisé : Approche expérimentale. *Déchets, Sci Tech*. <https://doi.org/10.4267/dechets-sciences-techniques.210>
- Pacwa-Płociniczak M, Płaza GA, Piotrowska-Seget Z, Cameotra SS (2011) Environmental applications of biosurfactants: Recent advances. *Int J Mol Sci* 12:633–654. <https://doi.org/10.3390/ijms12010633>

- Paria S (2008) Surfactant-enhanced remediation of organic contaminated soil and water. *Adv Colloid Interface Sci* 138:24–58. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2007.11.001>
- Patrice S (2001) Method for depollution of soils polluted by hydrocarbons
- Pavel LV, Gavrilesco M (2008) OVERVIEW OF EX SITU DECONTAMINATION TECHNIQUES FOR SOIL CLEANUP. *Environ Eng Manag J*. <https://doi.org/http://omicron.ch.tuiasi.ro/EEMJ/>
- Poehls DJ, Smith GJ (2009) *Encyclopedic dictionary of hydrogeology*. Academic Press
- Rolando L, Barra Caracciolo A, Grenni P, et al (2021) Bioaugmentation With a Consortium of Bacterial Sodium Lauryl Ether Sulfate-Degraders for Remediation of Contaminated Soils. *Front Microbiol* 12:2555. <https://doi.org/10.3389/FMICB.2021.740118/BIBTEX>
- Rongsayamanont W, Tongcumpou C (2020) Diesel-Contaminated Soil Washing by Mixed Nonionic Surfactant Emulsion and Seed Germination Test. *Water Air Soil Pollut* 231:267: <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s11270-020-04649-0>
- Saeedi M, Li LY, Grace JR (2019) Simultaneous removal of polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals from natural soil by combined non-ionic surfactants and EDTA as extracting reagents: Laboratory column tests. *J Environ Manage* 248:109258. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.07.029>
- Samadi M, Zirak M, Naseri A, et al (2016) Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis. *Thin Solid Films* 605:2–19
- Sellami J (2018) Conception , mise en oeuvre , développement et modélisation de réacteurs de précipitation utilisant des lits fluidisés Jawhar Sellami To cite this version : HAL Id : tel-01753007
soutenance et mis à disposition de l ' ensemble de la Contact : ddoc-theses-
- Sjöblom J (2001) *Encyclopedic Handbook of Emulsion technology*. Marcel Dekker
- Soufiane R, Noureddine H, Nadji MM (2019) *Recent Advances in Geo-Environmental Engineering, Geomechanics and Geotechnics, and Geohazards*. Springer International Publishing
- Tadros TF (2013) *Emulsion formation and stability*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA
- Taylor P (1998) Ostwald ripening in emulsions. *Adv Colloid Interface Sci* 75:107–163. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(98\)00035-9](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00035-9)
- Torres LG, Aguirre AL, Verdejo A, Iturbe R (2005) Enhanced soil-washing treatment for soils which are highly contaminated with crude oil. *WIT Trans Ecol Environ* 81:541–550

- Torres LG, Orantes JL, Iturbe R (2003) Critical micellar concentrations for three surfactants and their diesel-removal efficiencies in petroleum-contaminated soils. *Environ Geosci* 10:28–36.
<https://doi.org/10.1306/eg100102008>
- Urum K (2004) Biosurfactant Enhanced Treatment of Petroleum Oil Contaminated Soils. Heriot-Watt University
- Urum K, Grigson S, Pekdemir T, McMenamy S (2006) A comparison of the efficiency of different surfactants for removal of crude oil from contaminated soils. *Chemosphere* 62:1403–1410.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.05.016>
- Urum K, Pekdemir T (2004) Evaluation of biosurfactants for crude oil contaminated soil washing. *Chemosphere* 57:1139–1150. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.07.048>
- Urum K, Pekdemir T, Ross D, Grigson S (2005) Crude oil contaminated soil washing in air sparging assisted stirred tank reactor using biosurfactants. *Chemosphere* 60:334–343.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.12.038>
- Usman M (2018) Formation of mixed Fe²⁺-Fe³⁺ oxides and their reactivity to catalyze chemical oxidation : remediation of hydrocarbon contaminated soils To cite this version : HAL Id : tel-01746250 soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la Contact : ddoc-the
- Varjani SJ, Joshi RR, Kumar PS (2017) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Petroleum Oil Industry Activities : Effect on Human Health and Their Biodegradation. 185–199
- Viglianti C (2013) Approche alternative du lavage de sols pollués par des hydrocarbures aromatiques polycycliques : utilisation des cyclodextrines avec procédés de recyclage To cite this version : HAL Id : tel-00784723 présentée par Spécialité : Sciences et Génie de l'Env. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne
- Viglianti C, Hanna K, De Brauer C, Germain P (2006) Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aged-contaminated soil using cyclodextrins: Experimental study. *Environ Pollut* 140:427–435.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.08.002>
- Von Lau E, Gan S, Ng HK, Poh PE (2014) Extraction agents for the removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from soil in soil washing technologies. *Environ Pollut* 184:640–649.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.09.010>
- Vuruna M, Veličković Z, Perić S, et al (2017) The influence of atmospheric conditions on the migration of diesel fuel spilled in soil. *Arch Environ Prot* 43:73–79. <https://doi.org/10.1515/aep-2017-0004>

- Wen CY, Yu YH (1966a) A generalized method for predicting the minimum fluidization velocity. *AIChE J* 12:610–612. <https://doi.org/10.1002/AIC.690120343>
- Wen CY, Yu YH (1966b) Mechanics of Fluidization. In: *The Chemical Engineering Progress Symposium Series*. pp 100-111.
- Yang W-C (2003) *HANDBOOK of FLUIDIZATION and FLUID-PARTICLE SYSTEMS*
- Zhang W, Li J, Huang G, et al (2011) An experimental study on the bio-surfactant-assisted remediation of crude oil and salt contaminated soils. *J Environ Sci Heal - Part A Toxic/Hazardous Subst Environ Eng* 46:306–313. <https://doi.org/10.1080/10934529.2011.539115>
- Zhou W, Zhu L (2007) Efficiency of surfactant-enhanced desorption for contaminated soils depending on the component characteristics of soil-surfactant-PAHs system. *Environ Pollut* 147:66–73. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.08.018>
- (2006) Décret exécutif n° 06-104 du 28 février 2006 fixant la nomenclature des déchets, y compris les déchets spéciaux dangereux.