République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université de Médéa
Faculté des Sciences et de Technologie
Département Génie des Procédés et Environnement



Mémoire de fin d'études
Pour l'obtention du diplôme de Master en génie des procédés
Option : POLLUTION CHIMIQUES ET GESTION ENVIRONNEMENTALE

Thème

FORMULATION ET CARACTERISATION DES MICROEMULSION A BASE DE DIESEL/SAUMURE/TENSIOACTIF

Dirigé par :
Dr. RAHAL Soufiane

Présenté par :
TAZEGHOUINE Mourad

Année : 2016

REMERCIEMENTS

Avant toute chose, je tiens à remercier Dieu le Tout- Puissant, pour m'avoir donner la force et la patience.

Je tiens à remercier vivement en premier lieu mon Promoteur Mr Rahal soufiane pour ses précieux conseils, ses orientations et ses encouragements.

Je remercie sincèrement les membres du Jury qui me font honneur pour avoir accepté et pris le temps de juger ce travail.

Mr. Hadidi N; Mr. Kerchiche Y et Mr. Laidi M

Je tiens à remercier aussi tous ceux qui ont contribué de loin ou de près à la réalisation de ce modeste travail et spécialement l'ensemble du personnel et direction de Hall Technologiques de l'université de Medea.

Enfin, je remercie, toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu, de près ou de loin, durant la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je tiens a dédier ce modeste travail a :

pour ma mère. elle m'as tellement donné, mes reconnaissances et ma plus profonde tendresse.
mon père, Je prie Dieu le tout puissant de te garder au-près de nous et de te donner la santé et la force pour terminer jusqu'au bout.

A ma chère sœur
A mon chers frère

A mes amis

ملخص:

كان الهدف من هذه الدراسة صياغة المقارنة و المستحلبات المجهرية بناء على خليط محلول ماحي لنسبة مختلفة من الملح / ديزل / البطحي أنيونيو (بنتانول-1)مساعد البطحي البطحي المستخدمة هي دوديكيلبنزينسولفيت الصوديوم (البعضSDBs) تم إنشاء مخططات المرحلة شبه الثلاثي لرصد و تحديد منطق وجود الخواص المستحلبات المجهرية سلوك المستحلبات المجهرية مع قياس التوصيل الكهربائي. ولذلك،فإن التحول التدريجي من الزيت –في للماء (WI) في الثنائى المستمر III W) (المعكوس المستحلبات المجهرية يحدث في الماء في الزيت (W II) خلال الزيادة في جزء من الملح. و نتائج يعطي المستحلبات المجهرية فبوجود كميات صغيرة من الملح تتراوح 0.5-8٪ بإضافة 6٪ SDBs. وتشير القياسات الموصلية زيادة في التوصيل من IW ،أي بزيادة طفيفة في W III و انخفاض في W II.

Résumé

L'objectif de cette étude est la formulation et la comparaison des propriétés de microémulsions à base d'un mélange saumure à différents pourcentages de sel/gazole/tensioactif anionique/cotensioactif (pentanol-1). Le tensioactif utilisé est le dodécylbenzènesulfonate de sodium (SDBS). Des diagrammes de phase pseudo-ternaires ont été établis afin de contrôler et identifier les régions d'existence des microémulsions isotropes. Par conséquent, une transformation progressive de type huile-dans-eau (W I) à bicontinue (W III) vers des microémulsions inverses eau-dans-huile (W II) se produit lors de l'augmentation de la fraction de sel. Des microémulsions ont été obtenues en présence de petites quantités de sel variant entre 0.5 à 8 % par apport de 6 % pour le SDBS.

Mots clés : Microémulsion, , SDBS, Solubilisation, Size distribution.

Abstract

The objective of this study was the formulation and comparison of the properties of microemulsions based on a brine mixture with different percentages of salt/diesel/anionic surfactant/cosurfactant (1-pentanol). The used surfactant is sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS). Pseudo-ternary phase diagrams were established to monitor and identify regions of existence of isotropic microemulsion. Therefore, a gradual transformation of the oil-in-water (W I) in bicontinuous (W III) to inverse microemulsions water-in-oil (W II) occurs during the increase in the fraction of salt. Microemulsions were obtained in the presence of small quantities of salt ranging from 0.5 to 8% by addition of 6% SDBS.

Key words :Microemulsion, SDS, SDBS, Solubilization, Granulometry

SOMMAIRE

Résume

Sommaire

Introduction

ChapitreI : les hydrocarbures et la pollution par les hydrocarbures.....1

I.1. Généralités 1

I.1.1. introduction..... 1

I.1.2. Définition des hydrocarbures..... 1

I.1.3 Nature des différents types d'hydrocarbures 2

I.2.3.1. Composés pétroliers..... …….2

I.1.4. Pollution de l'environnement par les hydrocarbures 3

I.1.4.1. Types de polluants 3

I.1.4.2.Impact des hydrocarbures sur l'environnement..... 3

I.1.5.pollution des sols par les hydrocarbures 3

I.1.5.1. le sols..... 3

I.1.5.2. Problématiques de pollution des sols par les hydrocarbures..... 4

I.1.6. Evaluation des sites pollués 5

I.1.7. Méthodes de remédiation des sols pollués par les hydrocarbures 5

I.1.7.1. Traitement par remplacement 6

I.1.7.2. Traitement physico-chimiques..... 6

A. Traitement thermiques..... 7

B.Traitement physiques..... 7

C. Traitement chimiques 8

I.1.7.3. traitement biologiques..... 8

Sommaire

ChapitreII : Les systèmes dipersés 10

II.1. Introduction 10

II.2. Les différents tupes de dispersions 10

II.2.1. dispersions solides-liquide ou suspension 10

II.2.2. dispersions air-liquide ou les mousses 12

II.2.2.1 Définition 12

II.2.2.2 Causes de formation des mousses 12

II.2.2.2.1. Les causes physiques de formation 12

II.2.2.2.2. Causes physico-chimiques 12

II.2.2.2.3. Causes chimiques 13

II.2.2.3. Les différents types de mousses 13

II.2.3. Disparsion liquide-liquide 13

II.2.3.1 Emulsion 13

II.2.3.1.1.Les émulsion H/E 15

II.2.3.1.2. Les émulsion E/H. 15

II.2.3.2. Les microémulsions. 16

II.2.3.2.1. Définitions. 16

II.2.3.2.2. Propriétés des Microémulsions 17

II.2.3.2.2.1. Aspect 17

II.2.3.2.2.2. Effet Tyndall 17

II.2.3.2.2.3. Conductivité électrique 17

II.2.3.2.2.4. Percolation 18

II.2.3.2.2.5. Viscosité 18

II.2.3.2.2.6. Fluidité 18

II.2.3.2.2.7. Dilution. 18

II.2.3.2.3. Paramètres influençant sur la formation et la stabilité des microémulsions 19

II.2.3.2.3.1 Influence de la concentration en tensioactif. 19

II.2.3.2.3.2. Influence de la salinité. 19

Sommaire

II.2.3.2.3.3. Influence des composés organiques 19
II.2.3.2.3.4. Rôle et influence du cotensioactif 19
II.2.3.2.3.5. Pénétration à l'interface 20
II.2.3.2.4. Techniques de caractérisation des microémulsions 20
II2.3.2.5. Travaux réalisés dans le domaine des microémulsions 21
II2.3.2.6. Techniques de tracé des diagrammes 22
ChapitreIII : Les tensioactifs 24
III.1. Généralités 24
III.1.1 Histoire 24
III.1.2. Définitions 24
III.1.3 Structure 25
III.2. Classification des tensioactifs 25
III.2.1. Classification des tensioactifs en fonction de la nature de la tête polaire 26
III.2.1.1. Tensioactifs anioniques 26
III.2.1.2 Tensioactifs cationiques 26
III.2.1.3 Tensioactifs amphotères 27
III.2.1.4. Tensioactifs non ioniques 27
III.2.2. Classification des tensioactifs en fonction de la longueur de la chaine hydrophobe 27
III.2.2.1. Détergents 28
III.2.2.2. Agents de solubilisation 28
III.2.2.3. Agents moussant 28
III.2.2.4. Agents mouillants 29
III.2.2.5. Agents dispersants 29
III.2.2.2. Agents émulsifiants 29
III.3. Propriétés physico-chimiques des tensioactifs 30
III.3.1.Tension superficielle 30
III.3.2. Concentration Micellaire Critique 31
III.3.3. Solubilité 31
III.3.4. Balance lipophile-hydrophile 32
III.4. Influence des différents facteurs sur les propriétés physico-chimiques de tensioactif 32
III.4.1 Influence de la nature des molécules sur les tensions superficielles 32

Sommaire

III.4.2. Influence de la température 33

III.5. Domaines d'application des tensioactifs 34

III.6. Les différentes application selon le type tensioactif 34

ChapitreIV : Matériels et Méthodes 37

IV .1.1. Produit utilisés..... 37

IV.1.2. Mode opératoire : 39

IV.2.1. Formulations des microémulsions et Diagramme de phase..... 39

IV.2. Caractérisation des microémulsions.....40

ChapitreV : Résultats et discussions……...41

V.1. Aspect visuel…….41

V.1.1. Influence du cotensioactif……..41

V.1.2. Influence de la salinité…..……..43

V.2. caractérisation des diagrammes pseudo ternaires…….46

V.3. Paramètres de solubilisation.....48

V.4. Volumes de phase relative……50

V.4.1. Effet de la salinité……..50

V.4.2. Effet de la teneur en eau……..……..51

V.5. Conductivité de la microémulsion.....53

V.5. Conductivité de la microémulsion en fonction de la salinité 53

V.5. Conductivité de la microémulsion en fonction de volume d'alcool ajouté.....54

Conclusion.....

Références

LISTE DES FIGURES

FigureII.1 Représentation de différentes dispersions……11
Figure II.2 Schéma d'un émulsifiant…….14
Figure II.3 Schéma d'une gouttelette H/E…….14
Figure II.4 Schéma d'une gouttelette E/H…….14
Figure II.5 représentent émulsions H/E…….15
Figure II.6 représentent émulsions E/H…….15
Figure II.7 HLB de l'émulsifiant……...16
Figure III.1 Description d'un tensioactif……...24
Figure .III.2 Exemple de tensioactif anionique : le dodécylsulfate de sodium (SDS)……..26
Figure .III.3 Exemples de tensioactifs cationiques : le HTAB et le HPCl……26
Figure III.4 Exemples de tensioactifs amphotères……27
Figure III.5 Exemple de polyoxyéthylène POE……27
Figure III.6 Structure des émulsions…….29
Figure III.7 Schématisation des forces intermoléculaires s'exerçant……30
Figure III.8 Comportement des tensioactifs en milieu aqueux– phénomène de micellisation……31
Figure V.1.1 Formulations des microémulsions en présences de SDBS à différentes volumes du propanol……...41
Figure V.1.2 Formulations des microémulsions en présences de SDBS à différentes volumes du butanol…….41
Figure V.1.3 Formulations des microémulsions en présences de SDBS à différentes volumes du pentanol……...42
Figure V.1.4 Structure des microémulsions : (A) huile dans l'eau, (B) eau dans l'huile, (C) bi-continue……..42
Figure V.1.2.1 Formulations des microémulsions en présences de SDBS à différentes teneurs en sel……...44
Figure V. 2.1 Diagrammes pseudo-ternaires obtenus avec SDBS et 50%S+50%H à différents concentration de sel et en présence de pentanol…….47
Figure V.3.1 Variation de paramètre de solubilisation en fonction de salinité en présence SDBS a différente teneur en eau…….49

Figure V.4 Variation de VPR en fonction de la salinité en présence de SDBS à différentes teneurs en eau…….52
Figure V. 5 Variation de la conductivité électrique en fonction de la salinité en présence de SDBS……..53
Figure V. 5.1 : Variation de la conductivité électrique en fonction de volume de pentanol en présence de SDBS……...54

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.1 Quelques exemples de dispersions……..11
Tableau III.1 Les différents types de tensioactifs……...25
Tableau III.2 Récapitulatif des différents types de tensioactifs et leurs applications…….35
Tableau IV.1 présentation du SDBS……37
Tableau IV.2 Caractéristiques physiques du pentan-1-Ol……...38
Tableau IV.3 Caractéristiques physiques du butanol-1……...38
Tableau IV.4 Caractéristiques physiques du Propan-1-ol……...38
Tableau IV.5 Caractéristiques physiques du diesel…….39

Introduction Générale

INTRODUCTION

La contamination de sols par des polluants organiques tels que les hydrocarbures est le résultat d'une accumulation quotidienne de la pollution générée par les activités industrielles sur une longue période. Ces sols contaminés présentent un intérêt particulier pour les autorités sanitaires en raison du danger qu'ils présentent pour la santé humaine. En effet, en tant que zone source par nature difficilement biodégradable, ils constituent des foyers de dissémination à long terme. Ils sont une menace sérieuse pour l'homme et les animaux à travers la contamination de la chaîne alimentaire, la pollution atmosphérique et celle des eaux souterraines. La sauvegarde et la réutilisation de ces ressources nécessitent donc de traiter prioritairement les sources de contamination.

Les sols contaminés par les hydrocarbures présentent un danger lors d'un contact direct avec l'homme ou lors de leur transfert dans la chaîne alimentaire par le phénomène de bioaccumulation (Scriban, 1999).

La toxicité des hydrocarbures vis-à-vis des personnes et de l'environnement dépend de leur structure et de leur concentration. Par exemple, le benzène et ses dérivés présentent à faible dose des effets neurotropes et cancérigènes ; à des doses plus élevées, ils provoquent des tremblements musculaires et des convulsions, et une concentration de 65 mg/L dans l'atmosphère est rapidement mortelle (Lefebre, 1978).

Des effets sur les plantes sont aussi signalés, parmi lesquels l'altération dans la régulation de leur croissance, une diminution du taux d'oxygène dans le sol (Atlas, 1984) et le phénomène de bioaccumulation (Scriban, 1999).Sur les animaux, les effets des hydrocarbures montrent une diminution du taux d'hémoglobine et un dysfonctionnement du foie (effets hépatotoxiques). Par ailleurs, des essais d'écotoxicité de certains fluides de forages à base d'eau et d'huile, sur des mollusques bivalves montrent que les fluides de forage peuvent affecter les tissus somatique et reproductif de ces animaux (Cranford et al. 1999). [3-7]

Donc, plusieurs effets sur la santé peuvent être associés aux hydrocarbure, à savoir des irritations dermiques, respiratoires et même des effets cancérigènes, notamment dus aux hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) (Grieve, 1988).

Ces produits sont introduits dans l'environnement à partir de la combustion incomplète de combustibles fossiles, d'éventuels accidents dans les procédés d'exploitation ou à partir des procédés naturels de transfert et de transformation du carbone (Bjorseth et al., 1979 ; Cerniglia et Yang, 1984 ; Guerin et Jones,1988 ; Freeman et Cattell, 1990). En plus des effets toxiques, mutagènes et cancérigènes des hydrocarbures aromatiques polycycliques, on note de sérieux problèmes concernant leur oxydation, leur bioaccumulation et leur adsorption dans le sol (Means et al. 1980 ; Nylund et al. 1992 ; Fujikawa et al., 1993). Les produits tensioactifs sont généralement toxiques, surtout pour le milieu aquatique, et entraînent des effets néfastes à long terme sur l'environnement. Ils sont nocifs en cas d'ingestion. Ce sont des composés potentiellement bio-accumulables. L'expo sition répétée peut provoquer des dessèchements ou gerçures de la peau. Une exposition prolongée peut entraîner des problèmes de santé (respiratoires, digestifs, dermiques). L'inhalation des vapeurs peut provoquer somnolence et vertiges. [2-7]

A titre d'exemple et relativement aux hydrocarbures aromatiques polycycliques: (Alkylbenzènesulfonates) linéaires, aux USA, la teneur limite en alkylbenzènesulfonates est fixée à 0,5 mg/L pour les eaux potables. L'Organisation Mondiale de la Santé n'admet que 0,2 mg/L. Toutefois, il faut aussi considérer que les réactions des organismes aquatiques sont très variables suivant la formule chimique des tensioactifs. Perales et al. (2003) ont signalé une biodégradation rapide du alkylbenzènesulfonates avec un temps de demi-vie de 6,2 jours pour la biodégradation primaire.[2-7]

Au cours des dernières années plusieurs grandes études ont été menées afin de quantifier les dommages causés par la pollution (ORNL/RFF, 1994 ; Rowe et al. 1995 ; ExternE, 1995 ; ExternE, 1998). Le projet ExternE (« External Costs of Energy ») de la Commission Européenne, constitue l'étude de la plus grande envergure, à laquelle participent plusieurs dizaines d'experts de tous les pays de l'Union Européenne . [3]

L'objectif de ce travail est la formulation et la caractérisation des microémulsions à base d'un mélange de diesel, saumure à différents pourcentages de sel /tensioactif/cotensioactif afin de trouver des systèmes stable candidat à la remédiation environnementale. Le tensioactif utilisé est le dodécylbenzènesulfonate de sodium (SDBS).

Des diagrammes de phase pseudo-ternaires sont établis afin de contrôler et identifier les régions d'existence des microémulsions.

Ce mémoire est construit de la manière suivante :

- Dans le premier, deuxième et troisième chapitre, on rappelle quelques généralités sur la pollution par les hydrocarbures, les microémulsions , et les tensioactifs et leurs applications dans différentes domaines.
- Dans le quatrième chapitre, on présente la partie expérimentale qui s'articulera sur :
  - La formulation des microémulsions et l'établissement des diagrammes de phase.
  - La caractérisation des microémulsions.
- Dans le cinquième chapitre, on expose l'essentiel des résultats expérimentaux obtenus suivis par des interprétations.

Enfin, on termine par une conclusion en faisant ressortir l'essentiel des résultats obtenus dans ce travail ainsi que les perspectives pour la continuité dans ce travail expérimental.

CHAPTRE I :

LES HYDROCARBURES ET LA POLLUTION PAR LES HYDROCARBURES

1. Généralités

1. introduction

2. Définition des hydrocarbures

3 Nature des différents types d'hydrocarbures

3.1. Composés pétroliers

4. Pollution de l'environnement par les hydrocarbures

4.1. Types de polluants

4.2.Impact des hydrocarbures sur l'environnement

5.pollution des sols par les hydrocarbures

5.1. le sols

5.2. Problématiques de pollution des sols par les hydrocarbures

6. Evaluation des sites pollués

7. Méthodes de remédiation des sols pollués par les hydrocarbures

7.1. Traitement par remplacement

7.2. Traitement physico-chimiques

7.3. traitement biologiques

I.1 GÉNÉRALITÉS SUR LES HYDROCARBURES ET LA POLLUTION PAR LES HYDROCARBURES

I. 1.1 Introduction

Les polluants pénètrent dans l'environnement directement à la suite des accidents de déversements, durant le transport, les fuites de stockage ou d'entreposage des déchets des sites ou des installations industrielles [8]. Les problèmes associés à la dépollution des sites contaminés par le pétrole ont démontré qu'il ya un besoin de développer des technologies de dépollution qui sont réalisables, rapides et déployables dans un large éventail de paramètres physiques. Tout le monde reconnaît les dangers potentiels que les mélanges chimiques complexes tels que les hydrocarbures pétroliers totaux (TPH), biphénylespolychlorés (BPC), des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les métaux lourds et les pesticides pour la santé humaine et l'environnement. En réponse à un besoin croissant de lutter contre la contamination de l'environnement, de nombreuses technologies de dépollution ont été développés pour traiter les sols, les lixiviats, des eaux usées et des eaux souterraines contaminées par divers polluants, y compris les méthodes in situ et ex situ [9].

I. 1.2 Définition des hydrocarbures

Les hydrocarbures sont des composés organiques dont la formule chimique comprend uniquement des atomes de Carbone (C) et d'hydrogène (H), ils ont pour formule brute C_nH_m où n et m sont deux entiers naturels [10]. On distingue :

- ✓ Les hydrocarbures saturés dont la chaîne carbonée est constituée uniquement de liaisons simples (ex: les alcanes).
- ✓ Les hydrocarbures insaturés dont la chaîne carbonée présente au moins une liaison double ou triple (ex: les alcènes, les alcynes et les composé aromatiques).

De plus, il existe plusieurs enchaînements possibles :

- ✓ Les hydrocarbures linéaires où chaque atome de carbone n'est lié qu'à deux autres atomes de carbones au plus (ex: allènes).
- ✓ Les hydrocarbures ramifiés où un ou plusieurs atomes de carbone sont liés à plus de deux autres atomes de carbone (ex: isooctane).

✓ Les hydrocarbures cycliques où la chaîne carbonée se referme sur elle-même (ex : cyclohexane) [11].

I.1.3 Nature des différents types d'hydrocarbures

I.1.3.1 Composés pétroliers

Le pétrole brut est formé essentiellement d'hydrocarbures (combinaison exclusive de carbone et d'hydrogène), où le carbone présente 83 à 87% en volume et l'hydrogène 10 à 14 %, [12,13]. Les hydrocarbures contenus dans le pétrole sont regroupées en trois familles :

- Les paraffines (Alcanes)
- Les naphtènes (Cyclo-alcanes)
- Les aromatiques

Pour la famille des paraffines on trouve deux types :

⁾ **Les alcanes linéaires (n-alcanes, C_nH_{2n+2}),** dont la longueur de chaîne varie de 7 à 4 atomes de carbone, constituent une des classes les plus abondantes (10 à 40 % des hydrocarbures totaux d'un brut pétrolier)

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

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

⁾ **Les hydrocarbures aromatiques :** Ce sont des structures insaturées cycliques avec trois doubles liaisons dans chaque cycle. Plusieurs familles d'hydrocarbures aromatiques et polyaromatiques dont le nombre de noyaux varie de 2 à 6 sont présentes dans les pétroles bruts. Ces composés sont dominés par des composés mono-, di- et tri-aromatiques.

En général, les hydrocarbures aromatiques sont moins abondants que les alcanes, et ne représentent que 10 à 30 % des hydrocarbures totaux d'un brut pétrolier.

I.1.4 Pollution de l'environnement par les hydrocarbures

La notion de la pollution est toute relative. On peut considérer qu'il y a pollution par les hydrocarbures lorsque l'action de ceux-ci peut être considérée comme néfaste aux conditions de vie de l'Homme directement, ou indirectement, si elle affecte les populations animales et végétales qui lui sont utiles [14].

L'étude de la pollution des hydrocarbures nécessite des dosages très précis ; 200 ppb d'hydrocarbures dans l'eau sont suffisantes pour altérer son odeur. On constate que 10 ans peuvent s'écouler entre un déversement dans le sol et son arrivée dans une nappe aquifère [17].

I.1.4.1 Types de polluants

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

- Les hydrocarbures pétroliers (gasoil, fuel, kérosène, huiles minérales…etc).
- Les déchets d'exploitation du pétrole (boues et résidus d'huiles de forages) [11].

I. 1.4.2 Impact des hydrocarbures sur l'environnement

Les impacts de la pollution par les hydrocarbures sont multiples. Les aspects les plus négatifs sont les grandes catastrophes très médiatisées [11-15].

Les sols contaminés par les hydrocarbures présentent un danger lors d'un contact direct avec l'homme ou l'animal ou lors de leur transfert dans la chaine alimentaire C'est le phénomène de bioaccumulation avec le piégeage par les végétaux et les animaux, des polluants ou de leurs produits de dégradation jusqu'à des teneurs atteignant les seuils de toxicité [16].

Au niveau de la phase gazeuse du sol, les risques sont réels avec la présence de substances volatiles qui peuvent conduire à des émanations toxiques, incendies et explosions avec des produits inflammables et explosifs en atmosphère confinée [16].

I.1.5 Pollution des sols par les hydrocarbures

I.1.5.1 Le sol

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

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

Le sol est un système très dynamique qui remplit de nombreuses fonctions et joue un rôle crucial pour l'activité humaine et la survie des écosystèmes. Sa contamination est synonyme de perte de sa fonction en partie ou en totalité[17]. Rappelons ici quelques définitions citées dans un rapport de BRGM [18] :

- Il y a « contamination » lorsqu'une substance potentiellement dangereuse est introduite artificiellement (apport par une activité humaine) dans un milieu naturel, quelle que soit sa teneur. On parlera alors de contaminants.
- Il y a « pollution » lorsque la teneur est potentiellement dangereuse (apport constituant un danger), c'est à dire si elle atteint des valeurs limites fixées par les normes. Ces substances seront alors qualifiées de polluants.

I.1.5.2 Problématiques de pollution des sols par les hydrocarbures

La contamination des sols par les hydrocarbures (HC) soulève des préoccupations grandissantes pour plusieurs raisons [19]:

- Premièrement, étant chimiquement réactifs et volatiles, les HC présentent un danger d'incendie et d'explosion, particulièrement si des vapeurs pénètrent dans des espaces clos.
- Deuxièmement, la plupart des constituants des HC présentent une certaine toxicité pour les êtres vivants.
- Troisièmement, les hydrocarbures légers sont mobiles et peuvent donc causer des problèmes à une distance considérable de leur point de rejet, en raison de leur migration dans le sol, l'eau ou l'air.
- Quatrièmement, les HC peuvent causer des problèmes d'ordre esthétique, notamment une odeur, un goût ou une apparence désagréable, dans le milieu naturel.
- Enfin, dans certaines circonstances, les HC peuvent même dégrader la qualité du sol, en perturbant la rétention et la transmission de l'eau ou le cycle des substances nutritives.
-

I.1.6. Evaluation des sites pollués

L'évaluation de la contamination des sites suspects et l'estimation du danger qui l'associe est un grand problème. L'évaluation simplifiée des risques concerne leur impact potentiel sur les cibles définies. Le risque est défini par la combinaison de trois facteurs :

- Le danger de la source polluante ; lié à la nature des substances polluantes présentes sur le site et à leur quantité.
- Le transfert des substances de la source vers les milieux.
- Une cible : l'Homme seul, ou l'environnement (l'Homme, faune, flore…), [15].

I.1.7 Méthodes de remédiation des sols pollués par les hydrocarbures

Plusieurs techniques de traitement ont vu le jour afin de tenter de restaurer les sites pollués classés dangereux pour les écosystèmes et la santé humaine [20,21].

L'intérêt d'une méthode se mesure à son efficacité, à son coût, à la facilité de sa mise en œuvre, à la qualité du sol obtenu après traitement ainsi qu'à la facilité de retraitement des sous- produits générés [22-27].

Pour réaliser une action curative sur un site reconnu contaminer par les hydrocarbures, plusieurs filières sont envisageables : traitements physiques, chimiques ou biologiques.

Le choix de la filière obéit à des impératifs technologiques (moyens disponibles, volume à traiter, nature du sol et objectifs à atteindre) et économiques [28].

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

- Techniques in-situ : sans excavation des sols, la pollution est traitée sur place.
- Techniques sur-site : les terres polluées sont excavées mais sont tout de même traitées.
- Techniques hors-site : on procède à l'excavation du sol et les terres polluées, qui sont ensuite traitées hors du site.

En outre, la technique de dépollution ne doit pas être plus polluante que le résultat de la pollution (pas de transfert de polluant) [28].

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

I.1.7.1 Traitement par remplacement

Historiquement, il s'agit de la première méthode employée : on décape le sol contaminé sur toute l'épaisseur polluée et on remplace la terre polluée par la terre saine prélevé ailleurs [28].

Outre les coûts de transport que cela induit, les couts liés au retraitement ou au stockage de la terre contaminée sont proportionnels au volume déplacé, qui dépend directement de la surface et de la profondeur de la zone polluée [11].

I.1.7 .2 Traitements physico-chimiques

A/ Traitements thermiques

Nous distinguons les procédés suivants :

- **Incinération et desorption thermique**

Dans les techniques basées sur un traitement thermique, la chaleur est utilisée pour modifier physiquement ou chimiquement les polluants [29].

Deux techniques ex-situ sont utilisées, l'incinération et la désorption, et sont employées pour la décontamination des sols pollués par les produits organiques. Ces technologies consistent à utiliser les hautes températures pour détruire les polluants en CO2, H2O et plus différents autres résidus de combustion [28].

L'incinération se réalise en deux étapes ; une première à 400°C, dite de volatilisation et une seconde dite de destruction à une température supérieur à 1000°C. L'incinération est la seule technique qui détruit réellement les polluants. Cependant, cette technique est extrêmement coûteuse et les fumées toxiques qui se dégagent lors de la combustion nécessitent d'importants traitements qui engendrent des surcoûts [15].

- **Vitrification**

La vitrification consiste à transformer -In situ- par élévation de température (de l'ordre de 2000 °C) un sol contaminé en un matériau fondu inerte. Elle est utilisée sur des sites difficiles à traiter. Bien que, cette méthode est rapide, très efficace et très pratique, mais elle empêche la réapparition de tout sorte de vie dans le sol après traitement [28].

B/ Traitements physiques

Les traitements physiques constituent la majorité des techniques mises en œuvre actuellement ; elles consistent à séparer et concentrer les polluants, sans les modifier ou les détruire [20, 30]. Parmi ces méthodes on distingue :

- **Procédés de confinement et de stabilisation**

Ils consistent à isoler In situ ou Ex situ la source de pollution à l'aide de matériaux argileux et/ou synthétiques afin d'éviter la migration de la pollution. La stabilisation -Hors site- à la chaux ou par des argiles était largement employée pour des pollutions liées à la créosote ou des déversements de pétrole [21].

- **Procédés d'extraction liquide**

Ces procédés concernent les sites contaminés, dont la source de pollution est locale (non étendue), et ils peuvent être réalisés In situ ou Ex situ [31]. Généralement dans un procédé Ex situ, les terres excavées sont acheminées vers un centre de traitement spécialisé ou vers un centre d'enfouissement technique ; pour les traiter par le procédé SoilWashing. Ce procédé consiste à laver le sol -après élimination de la fraction la plus grossière (diamètre > 4-5 mm) - en utilisant de l'eau et des solutions de lavage de composition bien définie [30-32].

Dans le cas des hydrocarbures, des agents d'extraction comme les solvants et les tensioactifs doivent être rajoutés au fluide de lessivage pour faciliter leur dispersion dans la phase liquide [33,34]. Selon Gimello et al.[32] *et* Rathfelder et al.[35], ce procédé est très adapté pour les sols sableux (50-70% sable). Dans le cas des pollutions mixtes (hydrocarbures et métaux), les procédés de lavage par surfactants sont souvent utilisés seuls ou couplés avec d'autres procédés [36,37]. Néanmoins, dans le cas des pollutions très étendues, cette méthode est généralement déconseillée [32].

Selon la technique In situ, le procédé « SoilFlushing » permet de transférer hydrauliquement la pollution, du sol vers l'eau. L'eau pompée sera traitée en surface, afin de pouvoir la réinjecter à nouveau dans le sol. Selon différents travaux, ce procédé nécessite souvent l'ajout de tensioactifs pour favoriser la désorption des hydrocarbures du sol [37-38]. Ceci est confirmé par de nombreux auteurs qui ont démontré- à l'échelle du laboratoire- l'importance des tensioactifs chimiques et biologiques pour l'extraction des composés organiques hydrophobes dans des colonnes ou cellule de sable[39,40].

Les principaux intérêts de cette méthode sont : une mise en œuvre assez rapide et une durée de traitement qui varie de 3 à 18 mois, dans des conditions optimales. Toutefois, le risque de dissémination de la pollution vers des zones non contaminées, constitue l'inconvénient majeur de ce procédé [32].

D'autres méthodes physiques, comme l'extraction par volatilisation ou le « Venting » existent mais sont peu applicables pour les HAP, car ils sont peu volatils et peuvent être efficaces pour les fractions légères et les aromatiques [41].

C/ Traitements chimiques

Les méthodes chimiques telles que l'oxydation ou la neutralisation ont pour but de détruire les polluants ou de les transformer en une forme moins nocive pour l'environnement, en provoquant des réactions chimiques entre le polluant et le réactif ajouté. Ils peuvent être applicables in-situ ou après excavation des sols [16, 22].

La majorité des procédés de traitements chimiques exigent que les sols soient sous forme de boues où les contaminants soient mobilisés dans un milieu liquide [23].

I.1.7.3 Traitements biologiques

Les procédés biologiques permettent de dégrader les polluants par l'action de microorganismes (bactéries, champignons…). Ils peuvent être utilisés seuls ou en complément d'une autre technique. La décontamination par voie biologique consiste donc à stimuler un phénomène naturel pour en augmenter le rendement afin de détruire le polluant organique qui sera utilisé comme source de carbone [23-25].

Les procédés de traitements biologiques sont : le bioventing, le biosparging, le pompage et traitement, le traitement bioréacteur (bioslurry) et le traitement en tas (biotertre, les andains et landfarming) [24,25].

La décontamination se fait in situ en introduisant dans le sol les éléments nécessaires au développement de la biomasse ou bien ex situ en traitant le sol excavé [23].

La biodégradation assistée par des tensioactifs ou même des biotensioactifs a fait l'objet de plusieurs travaux [26, 42,43]. Sur le terrain le bioventing et la biodégradation en bioréacteurs sont les procédés les plus efficaces, pour de faibles concentrations en gasoil [43].

Actuellement, Les méthodes biologiques semblent être prometteuses pour la dépollution des sols et des eaux contaminés par les hydrocarbures. Toutefois, elles nécessitent des durées de traitement très longues (plusieurs mois ou années), et ne peuvent donc être utilisés pour traiter des pollutions très concentrées. En plus, les métabolites formés au cours de la dégradation des hydrocarbures, peuvent présenter dans certains cas un risque de toxicité majeur pour l'environnement [32,43].

CHAPTIRE II :

LES SYSTÈMES DISPERSES

Introduction

1. Les différents tupes de dispersions

1.1 dispersions solides-liquide ou suspension

1.2. dispersions air-liquide ou les mousses

2.1 Définition

2.2 Causes de formation des mousses

2.2.1. Les causes physiques de formation

2.2.2. Causes physico-chimiques

2.2.3. Causes chimiques

2.3. Les différents types de mousses

3. Disparsion liquide-liquide

3.1 Emulsion

3.1.1.Les émulsion H/E

3.1.2. Les émulsion E/H.

3.2. Les microémulsions.

3.2.1. Définitions.

3.2.2. Propriétés des Microémulsions

3.2.3. Paramètres influençant sur la formation et la stabilité des microémulsions

3.2.4. Techniques de caractérisation des microémulsions

3.2.5. Travaux réalisés dans le domaine des microémulsions

3.2.6. Techniques de tracé des diagrammes

II. Les systèmes dispersés

II.1. Introduction

Nous allons définir dans ce chapitre, les systèmes dispersés, et nous allons traiter successivement les mousses puis les émulsions et microémulsions. Une dispersion est un mélange hétérogène mais intime de deux ou plusieurs phases nom miscibles, qu'elles soient liquides, solides ou gazeuses. Une dispersion est dite aqueuse si l'une des phases en présence est de l'eau [44].

II.2. Les différents types de dispersions

On distingue plusieurs types de dispersion, constitués de deux ou trois phases. Les phénomènes de dispersion sont en général, très importants du point de vue technique au système aqueux dans les deux cas, les phénomènes essentiels, comme le rôle joué par les agents tension –actifs, sont problèmes similaires.

Les peintures à l'eau, les boues de forage, les encres ordinaires, les suspensions de savons calcaires dans le bain de traitement des textiles, sont des exemples importants de dispersions aqueuses. L'examen microscopique permet de reconnaitre immédiatement l'état et le degré d'une dispersion, on peut aussi effectuer les mesures de vitesse de sédimentation, de filtration, sur des filtres de porosité graduée et par divers Autre moyens [44].

II.2.1. Dispersion Solide-Liquide ou Suspension

Les dispersions de matières solides en milieu liquide peuvent varier de la taille de grosses particules en suspension, à la taille des molécules entrant en solution.

On peut rencontrer des dispersions de grosses particules, (macromoléculaires), aussi bien que des dispersions de fines particules (microcristallines) .il est nécessaire de faire appel à la définition de l'état colloïdale, selon l'union internationale de chimie pure et appliquée (I.U.P.A.C).

Le terme colloïdal se rapporte à un état de division de la matière,tel que les molécules ou les particules poly moléculaires , dispersée dans un milieu continue , aient au moins dans une dimension comprise entre 1nm et 1µm environ ,

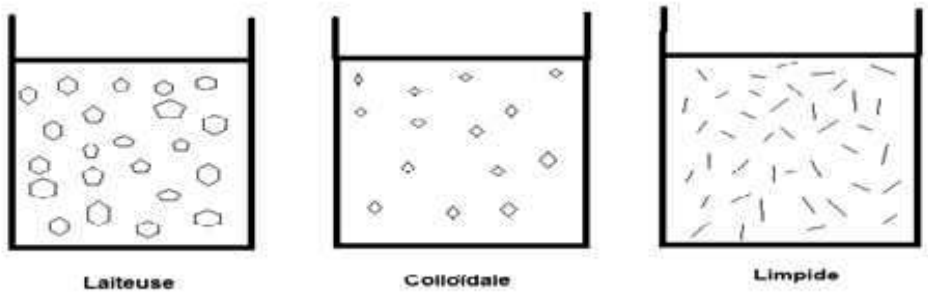
ou tel que dans un système on trouve des discontinuités , de cet ordre , il n'est pas nécessaire que les trois dimensions appartiennent à cette gamme [45] , peuvent aussi être rangés parmi les colloïdes.

Il n'est pas non plus nécessaire qu'un système colloïdal soit constitué d'unité discrètes : les structures forment des réseaux continus, et dont les unités de base sont de dimensions colloïdales, rentrent aussi dans cette catégorie par exemple les solides poreux, les gels et les mousses [45].

TableauII.1 Quelques exemples de dispersions

Dispersion	Grosseur des particules	Aspect
Laiteuse	0.1 à 10 micron	Opaque
Colloïdale	0.001 à 0.1 micron	Translucide
Limpide	Inférieure à 0.001 micron	

Ces dispersions sont présentées dans la figure .II.1 .



FigureII.1 Représentationde différentes dispersions

Les méthodes employées pour préparer les suspensions sont de différents types (physiques ou chimiques) , soit par formation de la phase solide à partir de la dispersion de deux phases liquides par refroidissement (ex : dispersion de paraffine dans l'eau), soit par un mélange de deux solutions ou de produits susceptibles de former un précipité (sels minéraux ,colorants) , soit par la polymérisation d'un monomères soluble.

Il faut noter que la stabilité de la majorité des dispersions préparées par voie chimique est souvent très faible, et il est possible par simple dilution de provoquer leur rupture.

II.2.2 Dispersion air-Liquide ou les mousses

II.2.2.1 Définition

La mousse est une dispersion air- liquide constituée par une ensemble de bulles gazeuses séparées par des lames minces de liquide et , formées par la juxtaposition de bulles qui donne un gaz dispersé dans un liquide.

En fait, nous avons affaire à des bulles de gaz emprisonnées au sein du liquide.

II.2.2.2. Causes de formation des mousses

La formation de mousse ne semble pas être directement liée à la diminution de la tension superficielle des liquides, mais elle est plus généralement produite lorsque des agents abaisseurs de tensions superficielles sont introduits au sein des liquides bien que, dans certains cas des agents de faible activité soient capables de produire des mousses abondantes [46].

II.2.2.2.1 les causes physiques de formation

Les plus importantes causes sont énumérées ci-après :

- agitation énergique de liquide avec de l'air.
- chute de liquide.
- barbotage d'air ou d'un autre gaz au sein d'un liquide.
- pompage, turbulence, etc…

II.2.2.2.2. Causes physico-chimiques

Elles font appel à des mécanismes plus complexes, nous pouvons citer notamment :

- la nature de l'eau : alors qu'une eau douce donne par agitation avec une solution de savon une mousse importante et persistante, une eau dure ne mousse dans les mémés conditions, qu'après précipitation, de sels de Ca et Mg sous forme de savons insolubles [44].
- la composition du milieu à traiter.
- la présence d'impuretés organiques et leur concentration, l'effet spectaculaire des mousses dans certains cours d'eau indique la présence de déchets organiques.
- le PH, la température

II.2.2.2.3. Causes chimiques

Parmi ces causes, on peut citer le développement de gaz et son dégagement à la suite d'une réaction chimique ou biochimique .ces gaz peuvent être du CO, H_2S, CH_4…, citons les mousses de bière ou des autres boissons gazeuses, se formant à la suite du dégagement du gaz dissous.

II.2.2.3. Les différents types de mousses

Il est d'usage de distinguer deux sortes de mousses, les mousses occluses ou sphériques, et les mousses superficielles ou polyédriques.

- Les mousses occluses ou sphériques :

Dans ce cas , il n'y a qu'une goutte , comme par exemple , la présence d'une goutte d'huile dans l'eau dispersée au sein d'une émulsion .les pressions interne et externe étant indienne étant identiques , si on ne considère pas la pression hydrostatique , le système sera alors en équilibre.

- Les mousses superficielles ou polyédriques :

Elles peuvent être considérées comme le résultat de l'écoulement d'un liquide à travers une mousse sphérique. La mousse polyédrique est formée de cellules de gaz séparées, les unes des autres par de fines lamelles liquides. En examinant la structure propre des deux types de mousse et en représentant les interfaces gaz –liquide, on formation de la double couche de GIBBS dans la mousse polyédrique [46].

II.2.3. Dispersion liquide-liquide

II.2.3.1.Emulsion

L'émulsion consiste à mélanger de manière stable deux phases non miscibles. Dans notre cas, il s'agit de l'eau et de l'huile. Lorsqu'on mélange ces deux phases par simple battage mécanique, assez énergiquement, l'émulsion semble se réaliser mais elle se sépare au bout de quelques temps (comme une vinaigrette). Pour stabiliser l'émulsion, on doit introduire un émulsifiant.

Un émulsifiant est une molécule dite amphiphile, parce qu'elle possède une partie hydrophile (qui aime l'eau) et une partie lipophile (=hydrophobe, qui aime l'huile).On peut la schématiser ainsi (Figure II.1).

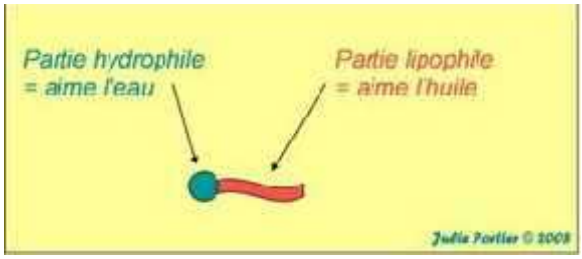


Figure II.2 Schéma d'un émulsifiant

Quand on introduit un émulsifiant dans un mélange d'eau et d'huile, il va réorganiser la matière de manière à ce que sa partie hydrophile soit en contact avec l'eau et sa partie lipophile en contact avec l'huile. Pour cela, une seule solution : former des gouttelettes.

En fonction de la nature de l'émulsifiant, des proportions Huile/Eau (et certainement d'autres paramètres dont je n'ai pas encore connaissance) on obtiendra :

- Soit des gouttelettes d'huiles dans l'eau [47] :

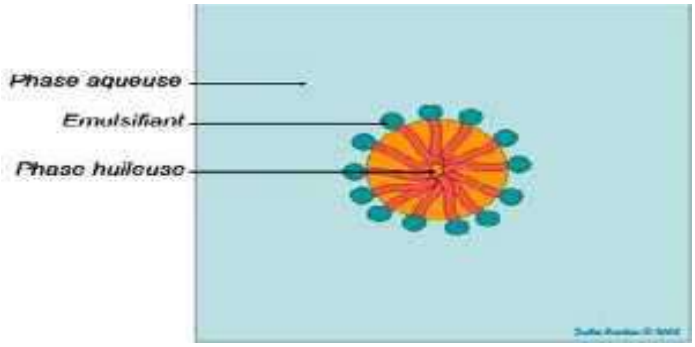


Figure II.3 Schémad'une gouttelette H/E

- Soit des gouttelettes d'eau dans l'huile :

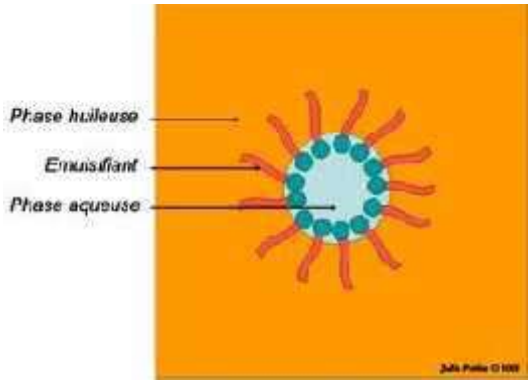


Figure II.4: Schémad'une gouttelette E/H

Selon les deux cas, on obtiendra alors une émulsion « huile dans eau » H/E ou « eau dans huile » E/H.

II.2.3.1.1. Les émulsions H/E

L'huile est sous forme de gouttelettes entourées par l'émulsifiant (Figure II.5). L'eau constitue la phase continue. Ce type d'émulsion a un fort pouvoir hydratant et pénètre rapidement. Quand on l'étale sur la peau, l'émulsion se rince facilement à l'eau, sans savon.

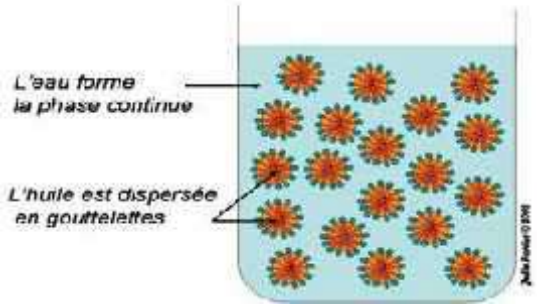


Figure II.5: représentent émulsions H/E

II.2.3.1.2. Les émulsions E/H

L'eau est sous forme de gouttelettes stabilisées par l'émulsifiant et dispersées dans la phase huileuse qui est continue (Figure II.6). Ce type d'émulsion donne des crèmes nourrissantes et riches, qui laissent un film gras sur la peau. Elles ne se rincent pas à l'eau. Les émulsions E/H se conservent plus longtemps car les gouttelettes d'eau sont « protégées » par l'huile. Les proportions Huile/Eau ne déterminent pas le sens de l'émulsion.

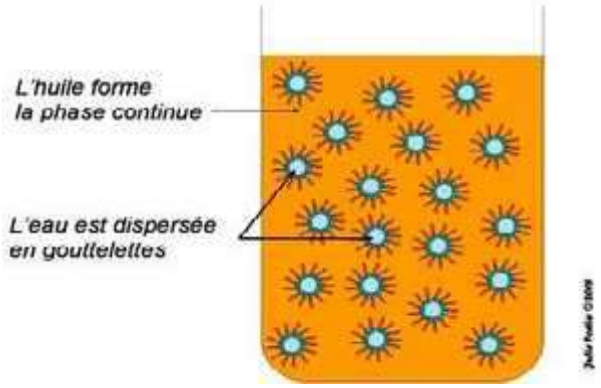


Figure II.6: représentent émulsions E/H.

La phase continue n'est pas forcément la phase majoritaire. On peut avoir une émulsion Huile dans Eau même en introduisant 60% d'huile et 40% d'eau par exemple. Il y aura alors un grand nombre de gouttelettes d'huile [47].

Le sens de l'émulsion (H/E ou E/H) dépend en premier lieu de l'émulsifiant choisi. Pour faire simple, un émulsifiant très lipophile (qui se dissout facilement dans l'huile) donnera des émulsions E/H. Au contraire, un émulsifiant qui se dissout facilement dans l'eau donnera des émulsions H/E.

Pour caractériser les émulsifiants, on peut utiliser l'échelle HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance). Plus l'émulsifiant est hydrophile, plus l'HLB est élevé (Figure II.7).



Figure II.7 : HLB de l'émulsifiant

Les émulsifiants qui ont un HLB autour de 7/8 (certaines lécithines par exemple) peuvent donner des émulsions H/E et E/H. Dans ce cas, c'est la phase introduite majoritairement qui sera la phase continue.

II.2.3.2 Les microémulsions

II.2.3.2.1 Définitions

En présence de tensioactif en proportion suffisants, et parfois d'un mélange de composés amphiphiles (tensioactifs plus Co-tensioactif), deux liquides non miscibles (typiquement une phase huileuse et une phase aqueuses) , éventuellement en proportions comparables, peuvent former spontanément un liquide macroscopiquement homogène (mais macroscopiquement hétérogène), donc transparent ou opalescent, thermodynamiquement stable, isotrope et en général peu visqueux appelé microémulsion.

Les microémulsions se présentent sous forme de micro-domaines pas nécessairement sphériques, de petites dimensions, typiquement de l'ordre de 10 à 50nm,

fluctuant rapidement dans le temps et dans l'espace. Elles sont caractérisées par une aire interfaciale très développée entre les domaines d'huile et d'eau, une faible tension interfaciale vis-à-vis des vraies phases aqueuses ou organiques, et une grande capacité de solubilisation.

Si l'on examine par exemple les différentes zones qui forment un diagramme isotherme, pour un mélange en proportion variables : hydrocarbure /tensioactif/Co-tensioactif et eau, on voit apparaitre les zones: Winsor I, II, III, et IV, en fonction des rapports des différents composés en présence.

Les microémulsions se forment, si un équilibre existe entre les différents éléments qui la constituent. De ce fait, sur le diagramme isotherme qui définit la nature des phases liquide-

liquide présentes selon la variation des rapports respectifs des éléments constitutifs, la ou les surfaces représentant les microémulsions peuvent être relativement restreintes [48].

II.2.3.2.2. Propriétés des microémulsions

II.2.3.2.2.1. Aspect

Selon les finesses des particules dispersées, les microémulsions se présentent sous la forme de liquide bleutés (100 nm), opalescents 50nmà ou transparents, possédant des propriétés particulières de réflexion à la lumière [49].

II.2.3.2.2.2. Effet Tyndall

La transparence plus ou moins accentuée d'une microémulsion est due à la proportion de lumière réfléchie transmise par un faisceau lumineux ; l'intensité lumineuse du faisceau ayant traversé, étant inférieure à celle du faisceau incident.

Une partie du faisceau absorbé par les particules dispersées dans tout l'espace environnant. La lumière réfléchie est plus riche en radiation bleue et voilette et moins riche en radiation jaune et rouge, d'où l'aspect bleuté que prennent les microémulsions finement dispersées. C'est l'effet Tyndall [49-51].

II.2.3.2.2.3. Conductivité électrique

La conductivité électrique des microémulsions varie suivant leurs types. Dans les systèmes bicontinus, qui sont le siège d'une « percolation », on note une modification rapide de la conductivité, au-dessus d'une valeur critique dite limite de percolation. La conductivité croit en fonction de la fraction volumique d'eau présente [51].

II.2.3.2.2.4. Percolation

La percolation est le déplacement de la phase hydrophile à travers les agglomérations hydrophobes de l'émulsion. Le coefficient d'autodiffusion de l'eau et des autres éléments présents dans le système est élevé, sans séparation franche entre les domaines hydrophile et hydrophobe. L'interface est flexible et facilement déformable (la variation pour le système bicontinu est de 10^2 fois supérieure à celle de systèmes à séparation).

En absence de percolation, la conductance est fable ; c'est le cas des structures statiques avec des noyaux aqueux possédant des interfaces bien définis. Le coefficient d'autodiffusion de l'eau est faible [52].

II.2.3.2.2.5 Viscosité

Les viscosités présentées par les microémulsions bicontinues et les microémulsions qui ne sont pas le siège de phénomènes de percolation sont très différentes. Les microémulsions bicontinues ont des viscosités plus basses. La viscosité est en fonction de la critique de percolation. Mais il n'est pas possible de relier directement les valeurs présentées à la viscosité intrinsèque. Il faut noter que, dans la microémulsion, la taille des gouttelettes est en fonction de tensioactif et de cotensioactif et que plus la proportion d'émulsifiant et de coémulsifiaunt augmente, plus le rayon des gouttelettes diminue, ce qui n'est pas sans incidence sur la viscosité [49,53].

II.2.3.2.2.6. Fluidité

Il a été démontré que si une interphase rigide stabilise une émulsion, une trop forte rigidité nuit à la formation d'une microémulsion. Les diagrammes aux rayons X révèlent que les films interfaciaux fluides ont une organisation plus désordonnée qu'un solide, mais beaucoup plus ordonnée qu'un liquide ou qu'une microémulsion. la rigidité doit être suffisamment faible pour permettre la formation de la microémulsion dont l'interface est extrément fluide [54].

II.2.3.2.2.7. Dilution

La dilution de la microémulsion par l'une des deux phases qui la composent (par exemple l'eau) permet le passage progressif d'une microémulsion E/H à une microémulsion H/E par l'intermédiaire du milieu bicontinu.

Cette transition est observée est dès que l'on atteint des variations volumiques d'eau de 10% à 40% suivant la composition du mélange [49,55].

II.2.3.2.3. Paramètres influençant sur la formation et la stabilité des microémulsions :

II.2.3.2.3.1. Influence de la concentration en tensioactif

Lorsque le système eau-huile-tensioactif est un ternaire, la zone tri-phasique (WINSOR III) est localisée à l'intérieur de la zone polyphasique, pour laquelle la microémulsion contient un volume égale d'eau et d'huit et présente une courbure interfaciale moyenne nulle .si l'on augmente progressivement la quantité de surfactif en maintenant constantes les variables de formulation et le rapport eau/huit ,on reste dans la formulation optimale .mais la microémulsion absorbe de plus en plus d'eau et d'huile jusqu'à atteindre le point critique ou le système devient monophasique (Winsor IV). Au contraire, si l'on diminue la quantité de surfactif, le volume de la microémulsion décroit jusqu'à disparition complète lorsque la concentration du surfactif devient inférieur à sa CMC [56].

II.2.3.2.3.2. Influence de la salinité

Le principal intérêt des microémulsions est d'associer deux milieux de polarités très différentes.il faut donc déterminer le rôle de la force ionique sur la structure des microémulsions .il a été établi que les sels et le cotensioactif jouaient un rôle similaire : ils diminuent les force coulombiennes entre les tètes polaires du tensioactif [57].

II.2.3.2.3.3. influence des composés organiques

L'addition de liquides non polaires augmente le point de trouble ; c'est le cas des tensioactifs anioniques qui, souvent, sont ajoutés aux composés non ioniques pour améliorer les propriétés (détergence, mouillage, etc.) [58].

II.2.3.2.3.4. Rôle et influence du cotensioactif

Le cotensioactif est une molécule non ionique associée au tensioactif ionique. Dans la plupart des cas, on utilise un alcool, mais les amines ou des acides organiques peuvent jouer le même rôle. Le cotensioactif doit être un peu soluble dans l'eau et ne doit dessoudes qu'une faible proportion de tensioactif .les alcools, du butanol à l'éctanol replissent ces conditions.

Les cotensioactifs (alcools, acides organiques) sont composés d'un groupement hydrophobe (chaine carbonée ou moins ramifiée) et d'un groupement polaire hydrophile. En pratique, plus l'hydrophilie est importante par rapport à l'hydrophobie du cotensioactif, plus on obtient facilement la dispersion de gouttelettes d'huile dans l'eau. Lecotensioactif doit être

peu soluble dans la phase organique, peu soluble dans l'eau et ne doit pas être un bon solvant du tensioactif [58,59].

II.2.3.2.3.5. Pénétration à l'interface

La pénétration du film interfacial par la phase organique favorise l'obtention d'une large surface de microémulsion dans un diagramme isotherme pseudo-ternaire.

Le meilleur résultat est obtenu en utilisant des tensioactifs de longueur de chaine supérieure à celle des huiles à émulsifier ; celle-ci devant être égale à la somme des longueurs de chaines de l'huile et de cotensioactif.

Il est possible, pour un systèmeémulsifiant/émulsifié donné, de choisir à l'avance le cotensioactif le plus convenable.

Les plus grandes difficultés apparaissent pour les formulations complexes dans lesquelles le nombre des éléments présents réduit généralement l'éventail de cotentioactifs capables de donner satisfaction à la fois du point de vue de la stabilité.

II.2.3.2.4. Technique de caractérisation des microémulsions

La caractéristique d'une structure microémulsion c'est d'offrir une aire interfaciale microscopique (typiquement 105 m^2), avec une vitesse d'échange élevée entre la phase continue (phase d'alimentation classique) et la phase aqueuse dispersée (phase aqueuse se trouvant dans le cœur des microgouttelettes).

Néanmoins, malgré un tel échange, ces deux phases aqueuses n'ont pas exactement La même composition .de plus, certains auteurs pensent que les molécules d'extractant présentes dans la coquille des microgouttelettes possèdent une pré-orientation et un excès de concentration, favorables à leur réaction avec les ionsMétalliques se trouvant dans le cœur aqueux des microgouttelettes en question.

Les microémulsions ont été étudiées par de nombreux auteurs avec une grande variété de techniques que l'on peut diviser en trois grandes parties :

- **les méthodes permettant l'étude de l'interface séparant deux fluides**

- la mesure de l'épaisseur de l'interface et sa structure (réflexibilité, mesure de la fluorescence de sondes placées dans une onde évanescente).

- la méthode optique permettant la mesure des paramètres dynamiques (viscosité de volume ou de surface, tension superficielle) : mesure d'intensité diffusée par les fluctuations thermiques de surface.

II.2.3.2.5. Travaux réalisés dans le domaine de la microémulsion

De nombreuses microémulsions ont été mises au point dans une perspective d'application industrielle. De façon générale, on cherche à exploiter l'une des trois propriétés originales des microémulsions : l'existence de tensions interfaciales ultrabasses entre les microémulsions bicontinues et les phases aqueuses et huileuses en équilibre, le pouvoir solubilisant élevé vis-à-vis des composés hydrophiles et des composés lipophiles, la présence de microgouttelettes aqueuses de taille nanométrique dans les microémulsions E/H pouvant servir de microréacteurs[60,64].

C'est l'application pétrolière des systèmes de basse tension interfaciale qui a été à l'origine des recherches réalisées depuis trois décades en matière de microémulsions. Une autre application de microémulsion est leur utilisation comme milieux réactionnels. Les microémulsions constituent des milieux macromoléculaires.

Ce sont les seuls systèmes capables de dissoudre simultanément des concentrations élevées de composés hydrophiles et de composés hydrophobes [61,62].

L'étude scientifique des microémulsions a permis d'envisager de nombreuses applications. les microémulsion ont été préparées et commercialisées quinze ans avant leur découverte scientifique. Il s'agissait des produits « briller sans frotter ». L'effort des chercheurs a conduit au dépôt de plusieurs brevets sur l'utilisation des microémulsions dans des domaines très variés.

Dans la littérature, de nombreux travaux de recherche ont été rapportés concernant l'utilisation des systèmes de microémulsions dans la récupération assistée du pétrole. Cette méthode utilise un fluide pousseur, constitué d'une microémulsion, à base de tensioactif capable de se mélange avec le huile (pétrole) imprégnée dans la roche, et non récupérée par l'eau de balayage initial (le pétrole restant peut s'élever à 70% du gisement initial) [63,64].

La microémulsion provoque un abaissement de la tension interfaciale entre l'eau et les gouttes de pétrole restées piégées dans les pores de la roche, et permet ainsi leur arrachement.

Les derniers développements concernent l'amélioration de la vitesse des réactions chimiques en milieu hétérogène et aussi l'augmentation des rendements : c'est le cas de l'estérification, l'interstérification et de l'alcoolyse avec les polyols, de même qu'avec les mono-alcools. Les alcools et les polyols sont généralement insolubles ou très peu solubles à froid dans les acides gras et les esters. De plus le rendement de ce type de réaction est limité par les réactions inverses et les vitesses de la réaction lentes. La formation d'une microémulsion augmentant considérablement les surfaces de contact, en accroit de façon sensible la vitesse de réaction. [64-66]

Les microémulsions sont également utilisées dans le domaine de la cosmétologie et le nettoyage des textiles. D'autres applications de la microémulsion concernant la production d'énergie chimique par clivage de l'eau sont retrouvées dans la littérature.

Les microémulsions ont également des applications dans la décontamination des solides, et en particulier le nettoyage des sols (extraction solide-liquide).Durant le processus

d'extraction, on peut obtenir une phase aqueuse riche en tensioactif et pauvre en contaminant, et une phase organique riche en contaminant.Les applications des microémulsions n'ont pas fini de se diversifier et présentent un grand intérêt industriel.

II.2.3.2.6. Techniques de tracé des diagrammes

Il existe au moins trois techniques pour délimiter les différentes régions d'un diagramme ternaire.

- **Techniques d'analysedesphases**

Elle consiste à analyser des mélanges diphasiques, ceci permet d'obtenir les conoïdales et d'avoir de démixtion. Elle n'est valable que pour les systèmes ternaires.

- **Technique de quadrillage**

Celle-ci consiste à préparer une série de mélanges en tubes, celles et les placer dans un bain ou dans une étuve à une température et pression données. Après un certain temps, on peut observer l'aspect du contenu de chaque tube. Cette méthode est relativement rapide et l'on peut changer la température d'expérience à volonté. L'inconvénient qu'elle présente est le manque de précision car les points expérimentaux n'appartiennent pas en général aux courbes limites.

- **Technique de titrage**

Elle consiste à prendre deux constituants (ou pseudo-constituants) dans des proportions choisies et à ajouter lentement (agitation) le troisième tout en observant et en notant les passages d'une région à une autre (apparition d'un trouble, d'une clarification, d'un gel). Le constituant (ou pseudo-constituant) ajouté doit être homogène, qu'il s'agisse d'un corps pur, ou d'un mélange (nécessairement liquide).

Cette technique présente une sensibilité et précision suffisantes et ne nécessite pas une consommation de tensioactif trop importante. Cette méthode a été adoptée dans notre travail.

CHAPTIRE III :

LES TENSIOACTIFS

1. Généralités

1.1 Histoire

1.2. Définitions

1.3 Structure

2. Classification des tensioactifs

2.1. Classification des tensioactifs en fonction de la nature de la tête polaire

2.2. Classification des tensioactifs en fonction de la longueur de la chaine hydrophobe

3. Propriétés physico-chimiques des tensioactifs

4. Influence des différents facteurs sur les propriétés physico-chimiques de tensioactif

5. Domaines d'application des tensioactifs

6. Les différentes application selon le type tensioactif

III.1. Généralités

III.1.1. Histoire

Parmi tous les tensioactifs que nous connaissons aujourd'hui, le plus ancien est le savon. Les premiers utilisateurs de savon auraient été les Sumériens en 2500 av. J.C. Ils fabriquaient les pains de savon à partir d'huiles végétales ou animales, de cendre d'os ou de bois et d'extraits de plantes parfumées. L'apparition du savon, tel que nous le connaissons aujourd'hui, aurait eu pour cadre la ville de Savone, en Italie, d'où il tire son nom. Pendant des siècles, le savon servait d'onguent, de cosmétique, de remède. Il faut attendre le Moyen-Age pour que le savon soit utilisé pour laver le linge. Il restera pendant longtemps un produit de luxe et deviendra accessible à toutes les bourses qu'au tournant du XXème siècle. C'est en 1916 que le premier détergent complètement synthétique, le « Nekal a », fut créé en Allemagne. A partir des années 50, le savon se voit remplacé par des tensioactifs de synthèse dans les formulations détergentes. Les tensioactifs, tels que nous les connaissons aujourd'hui, sont donc relativement récents [70].

III.1.2. Définitions

Les composés tensioactifs ou agents de surface, appelés en anglais surfactants (abréviation de surface active agents) sont des molécules amphiphiles qui s'adsorbant à la surface ou à l'interface[65]. Les molécules amphiphiles possèdent des propriétés tensioactives. Elles sont constituées de deux parties de polarités différentes : l'une constituée d'une chaîne hydrocarbonée apolaire qui présente un caractère hydrophobe ou lipophile (Figure I.1), l'autre un groupe polaire ayant une affinité pour les solvants polaires, en particulier l'eau, présente un caractère hydrophile et contient des hétéroatomes (O, P, S ou N) [71] .



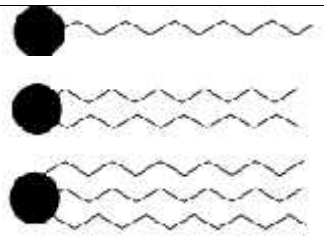
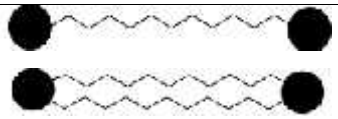
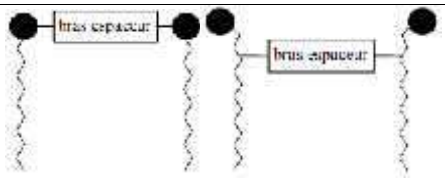
FigureIII.1 Description d'un tensioactif

III.1.3. Structure

La structure la plus courante concerne les tensioactifs monocaténaires. Il existe également les tensioactifs bicaténaires et tricaténaires.

Les tensioactifs comportant une tête hydrophile et une chaîne hydrophobe. On rencontre des tensioactifs possédant plusieurs chaînes hydrophobes greffées sur la même tête hydrophile, ou bien plusieurs têtes hydrophiles reliées à une ou plusieurs chaînes hydrophobes comme le montre le TableauI.1.

TableauIII.1 Les différents types de tensioactifs

structure du tensioactif	Nom
	monocaténaire bicaténaire tricaténaire
	bolaforme simple chaîne bolaforme double chaîne
	géminés

III.2. Classification des tensioactifs

Il existe différentes façons de classer les tensioactifs :

- Une classification en fonction de la nature de la tête polaire donnera aux tensioactifs le caractère d'anionique, cationique, non-ionique, ou amphotère.
- Une classification en fonction de la longueur de la queue hydrophobe, donnera la propriété aux tensioactifs.
- Une classification en fonction de leur origine, naturelle ou synthétique.

III.2.1. Classification des tensioactifs en fonction de la nature de la tête polaire

Les tensioactifs sont classés selon la nature de leur pôle hydrophile en quatre grandes familles :

- Tensioactifs anioniques chargés négativement.
- Tensioactifs cationiques chargés positivement.
- Tensioactifs zwitterioniques possédant à la fois une charge positive et une charge négative.
- Tensioactifs non ioniques, non chargés.

III.2.1.1. Tensioactifs anioniques

Les tensioactifs anioniques sont historiquement les premiers tensioactifs utilisés sous la forme de savons. Ce sont les sels d'acides carboxyliques $R\text{-}COO^- M^+$, résultant de la saponification de triglycérides d'origine végétale (huile de palme, d'olive,…) ou animale (suif).

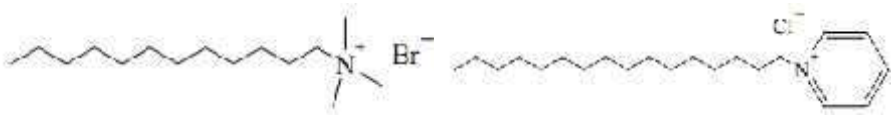
Peu après la première guerre mondiale, les alkyls sulfates $R\text{-}O\text{-}SO_3^- M^+$ et alkyléthers sulfates $R\text{-}(O\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_n\text{-}O\text{-}SO_3^- M^+$ ont été introduits sur le marché. Leur intérêt résulte dans la possibilité de synthétiser une large gamme de molécules à l'hydrophobicité variable en fonction de la longueur de la chaîne, de 12 à 18 carbones. La plus connue est le dodécylsulfate de sodium (SDS) dérivé du dodécanol[66].



Figure .III.2 : Exemple de tensioactif anionique : le dodécylsulfate de sodium (SDS).

III.2.1.2. Tensioactifs cationiques

Les tensioactifs cationiques sont caractérisés par une partie hydrophile chargée positivement. Le plus souvent ce sont des sels d'ammonium quaternaires triméthylés ou des sels de pyridinium[73].



HTAB (bromure d'hexatriméthylammonium).HPCl (chlorure d'hexadécylpyridinium).

Figure .III.3 : Exemples de tensioactifs cationiques : le HTAB et le HPCl.

III.2.1.3. Tensioactifs amphotères

Les tensioactifs amphotères possèdent sur la partie hydrophile à la fois une charge positive et une charge négative. Ce type de tensioactifs peut alors aisément devenir cationique ou anionique selon le pH de la solution dans laquelle ils sont solubilisés. Cette structure dipolaire s'apparente à celle des phospholipides naturels et conduit à une famille de produits généralement non irritants et peu agressifs sur le plan biologique[74].



Sulfobétaïnecarboxybétaïne

Figure III.4 Exemples de tensioactifs amphotères.

III.2.1.4. Tensioactifs non ioniques

Les tensioactifs non ioniques constituent la classe la plus récente de surfactants. C'est la société Dupont de Nemours qui a produit dans les années après-guerre les polyoxyéthylènes (POE) issus de la polymérisation d'unités oxyde d'éthylène sur des alcools gras. De faible coût, ils sont rapidement utilisés pour leurs performances tensioactives à faible concentration. Peu moussants ils rentrent dans la composition des lessives [75].



Figure III.5 Exemple de polyoxyéthylène POE.

III.2.2. Classification des tensioactifs en fonction de la longueur de la chaine hydrophobe

Les propriétés d'un tensioactif dépendent de sa valeur de HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance, balance hydrophile/hydrophobe) et doncde la composition de ce tensioactifs. Concernant la queue hydrophobe, il est généralement admis que :

- Les chaînes courtes, de 8 et 10 atomes de carbones, confèrent à la molécule des propriétés mouillantes.
- Les chaînes moyennes, de 12 à 16 atomes de carbone, confèrent à la molécule des propriétés mouillantes et détergentes.
- Les chaînes longues, de 18 à 22 atomes de carbone, confèrent à la molécule des pouvoirs émulsifiants et adoucissants.

Donc un tensioactif peut avoir différentes fonctions :Détergents,Agents de solubilisation,Agentsmoussants,Agentsmouillants,Agentsdispersants,Agents émulsifiants.

III.2.2.1. Détergents

Une des plus connue est celle de détergent. Un détergent est un composé chimique possédant des propriétés tensioactives qui lui permettent d'enlever les salissures sur un support solide. Très utilisée en cuisine, la détersion permet d'éliminer les bactéries des surfaces à nettoyer.

Ils sont aussi bien utilisés en cuisine que pour la peau. L'effet détergent découleessentiellement du pouvoir solubilisant du tensioactif.

Les agents détergents ont souvent une HLB comprise entre 13 et 15.

III.2.2.2. Agents de solubilisation

Les agents de solubilisation peuvent servir d'agents de solubilisation. En effet, c'est une des propriété étonnante des tensioactifs qui permet de faire passer en "solution" des substances normalement insolubles dans le solvant utilisé. La substance insoluble est prise en charge par les micelles et s'y insère. En effet, à très faible concentration, les tensioactifs sont capables de former des solutions vraies dans une phase aqueuse. Lorsque leur concentration dépasse la concentration micellaire critique, les molécules du tensioactif se regroupent en agrégats appelés micelles.

Les tensioactifs peuvent également augmenter la solubilité de certaines matières organiques pratiquement insolubles dans l'eau. Ce phénomène, appelé solubilisation, est dû à l'incorporation de ces matières organiques dans les micelles des tensioactifs. La formation de ces micelles n'intervient qu'à partir d'une certaine concentration en tensioactifs, elle est appelée concentration micellaire critique ou CMC. Les agents solubilisants ont souvent une HLB comprise entre 18 et 20.

III.2.2.3. Agents moussant

La formation de mousse, qui correspond à une dispersion d'un volume important de gaz dans un faible volume de liquide, nécessite la présence d'agents tensioactifs qui s'adsorbent à l'interface eau-air. Les agents moussants ont souvent une HLB comprise entre 3 et 8.

III.2.2.4. Agents mouillants

Il existe aussi les agents mouillants. Le mouillage d'un solide par un liquide correspond à l'étalement du liquide sur ce solide. Plus la tension superficielle solide-liquide est basse, plus l'étalement du liquide par les agents mouillant sera important. La mise en suspension de particules solides dans un liquide, dans lequel elles sont insolubles, est permise grâce à ces agents. En effet, ces agents chassent la couche d'air adhérant aux particules qui gêne la dispersion dans la phase liquide.Les agents mouillants ont souvent une HLB comprise entre 6 et 8.

III.2.2.5. Agents dispersants

Les tensioactifsparticipent également au phénomène de dispersion de particules liquide dans une autre phase liquide non miscible, encore appelé émulsification. En fonction du protocole d'émulsification ainsi que des propriétés physico-chimiques du

système tensioactif utilisé, on aura soit des émulsions huile dans eau (H/E), soit des émulsions eau dans huile (E/H).

III.2.2.6. Agents émulsifiants

Un émulsifiant facilite la formation d'une émulsion entre deux liquides non miscibles (par exemple de l'eau et de l'huile). Dans une émulsion, le premier liquide (appelé phase discontinue) est dispersé dans le second liquide (appelé phase continue) sous forme de petites gouttelettes. Le rôle du tensioactif est de diminuer la tension de surface entre les deux phases liquides, en formant un film autour des gouttelettes dispersées. Pour une émulsion E/H, on utilise plutôt des tensioactifs dont la HLB est inférieure à 6. Pour une émulsion H/E, plutôt des tensioactifs dont la HLB est supérieure à 8.

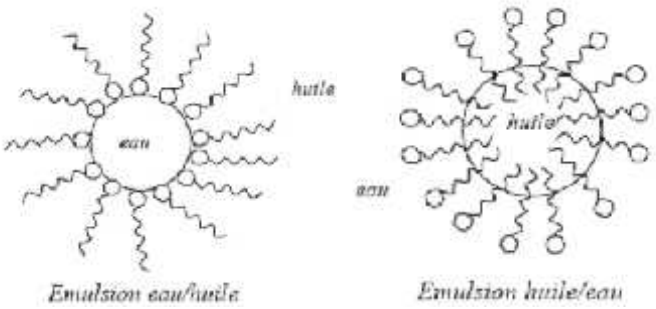


Figure III.6 Structure des émulsions

III.3. Propriétés physico-chimiques des tensioactifs

III.3.1. Tension superficielle

La tension de surface ou tension superficielle est un phénoméne qui résulte des forces intermoléculaires qui agissent sur les molécules de la ssurface (liaison hydrgéne,forces de van der walls ou interactions dipole –dipole) ,et à l'interieur du liquide (Figure III.7)

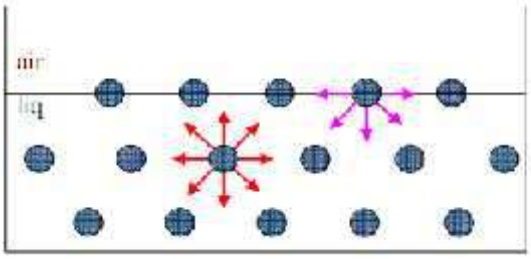


Figure III.7 Schématisation des forces intermoléculaires s'exerçant

Au sein d'un liquide et à sa surface. Les forces intermoléculaires, d'intensité égale dans toutes les directions, Maintiennent des distances bien définies entre les molécules,qui malgré

tout se déplacent librement au sein du liquide. En revanche à la surface du liquide, les molécules vont subir l'action d'une force vers l'intérieur du liquide. Afin de conserver un équilibre, l'interface va alors générer une tension élastique tout le long de la surface[83]. La propriétéde l'interface qui lui permet d'exercer cette tension est appelée la tension de surface (Y) (Figure 1.4). On parle de tension de surface ou tension superficielle dans le cas d'une interface liquide-gaz et tension interfaciale dans le cas d'une interface liquide-liquide la surface d'un liquide est la limite entre deux phases, habituellement entre le liquide et l'air ou sa propre vapeur, la stabilité de l'interface, en l'absence de champ gravitationnel, implique que si l'aire interfaciale augmente, l'énergie libre augmente également, cette exigence conduite à la définition de la tension superficielle à la surfacedu liquide comme la différentielle de l'énergie libre f par rapport à l'aire A , à température, volume et composition constants suivant l'équation[84].

III.3.2. Concentration Micellaire Critique(CMC)

Lorsqu'un composé tensioactif est ajouté à une solution, il s'adsorbe à la surface de manière spontanée et diminue l'énergie de surface. Il se forme une ou plusieurs couches, les parties polaires des molécules de surfactant étant en contact avec l'eauet les parties hydrophobes, en contact avec l'air [76].

Lorsque les interfaces et la solution aqueuse sont saturées en tensioactifs, ceux-ci s'organisent en mettant en commun leur partie hydrophobe de façon à minimiser les contacts avec la solution aqueuse et forment des agrégats. La concentration à laquelle les agrégats sphériques ou micelles apparaissent est appelée concentration micellaire critique (CMC). Donc La concentration micellaire critique CMC est la concentration pour laquelle les molécules de tensioactif forment une couche monomoléculaire d'adsorption aux interfaces et commencent à s'agréger en formant des micelles [77].

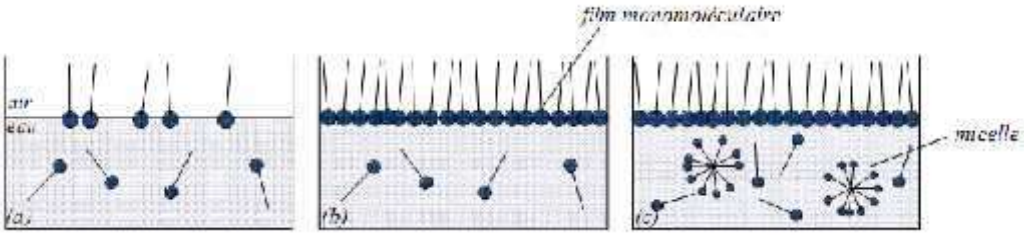


Figure III.8 Comportement des tensioactifs en milieu aqueux– phénomène de micellisation.

III.3.3. Solubilité

L'analyse de la solubilité d'un tensioactif anionique ou de certains tensioactifs non-ioniques montre qu'au-delà d'une certaine température, caractéristique du tensioactif considéré, la solubilité s'accroît fortement. Donc la solubilité des tensioactifs dépend fortement de la température. Cette dépendance se manifeste par deux températures caractéristiques : température de Krafft pour les tensioactifs anioniques et le point de trouble pour les tensioactifs non-ioniques [78,79].

- **Point de Krafft**

La température à laquelle ces micelles commencent à se former est appelée température de Krafft ou point de Krafft.A faible concentration, le tensioactif se trouve sous la forme de monomères en solution dans l'eau.

Si on augmente la concentration en tensioactif à une température inférieure à la température de Krafft, il précipite. Par contre, si la température est supérieure à la température de Krafft, les molécules de tensioactifs s'organisent en micelles.

La température de Krafft est donc déterminée en observant l'apparition et la disparition d'un trouble dans une solution de tensioactifs de concentration donnée (assez élevée en général) [80,81].

- **Le point de trouble**

Dans le cas des tensioactifs non-ioniques, un autre paramètre, le point de trouble, est à considérer. En augmentant la température d'une solution de tensioactifs non ioniques, celle-ci devient trouble et une phase riche en tensioactifs peut se séparer de la solution à une température déterminée, liée à la concentration en agent de surface. Avec l'augmentation de la température, les micelles s'agrègent en "super micelles" et provoquent ainsi la formation de deux phases [82].

III.3.4. Balance lipophile-hydrophile

La balance hydrophile - lipophile (H.L.B) est une caractéristique des surfactifs. Elle est étroitement liée à la structure de la molécule. Elle représente l'équilibre entre les groupements hydrophiles et lipophiles et sa valeur est d'autant plus élevée que le surfactif est plus hydrophile. Cette notion a été proposée par GRIFFIN en 1949.La valeur H.L.B est fonction

directe de la partie hydrophile dans la molécule de surfactif, elle est élevée lorsque la fraction hydrophile est prédominante ; elle est faible si la molécule est plus lipophile qu'hydrophile.

III.4. Influence des différents facteurs sur les propriétés physico-chimiques de tensioactif

III.4.1. Influence de la nature des molécules sur les tensions superficielles

De nombreuses études ont été réalisées en vue de relier les propriétés physiques, notamment les tensions superficielles, à la constitution chimique des composés tensioactifs.

Pour les anioniques, Traube a montré que, dans une série homologue, chaque radical CH_2 ajouté à la chaîne grasse réduit au tiers la concentration nécessaire pour obtenir une tension

superficielle donnée. En d'autres termes, pour une concentration déterminée, la tension superficielle diminue quand on augmente la longueur de la chaîne carbonée.

Hartley a trouvé que si l'on empêche les micelles de se former, on continue à abaisser fortement la tension superficielle avec des concentrations supérieures à la CMC initiale.
Et l'on peut s'opposes à la formation de micelles en diminuant la symétrie de la molécule. Pour cela, il faut ramifier la chaîne hydrophobe ou bien substituer deux chaînesplus courtes à une longue chaîne unique (par exemple en déplaçant le groupement ionique vers l'intérieur, mais non au milieu de la chaîne grasse).

Pour les non- ioniques, pour une chaîne hydrophobe donnée, des mesures ont montré que l'abaissement de la tension superficielle croît avec l'éthoxylation, passe par un maximum, puis décroît. D'autre part, pour un degré d'éthoxylation donné, l'augmentation de la chaîne carbonée produit le même effet.

- ✓ **Sur l'adsorption**

En général, l'adsorption augmente avec la longueur de la chaîne hydrophobe. Pour les non-ioniques, l'adsorption diminue quand le nombre d'oxydes d'éthylène (partie hydrophile).

- ✓ **Sur la CMC**

Pour les anioniques, la CMC augmente avec la chaîne carbonée et elle varie peu avec la nature du groupement polaire.

Pour les non ioniques, la CMC diminue quand la chaîne hydrophobe augmente ; augmente avec le nombre d'oxyde d'éthylène, mais l'effet est moins important que celui de la longueur de la chaîne hydrophobe.

III.4.2. Influence de la température

- ✓ **Sur les tensions superficielles**

La température a une faible influence sur les tensions superficielles et .En général, l'augmentation de la température diminue légèrement les tensions superficielles. Pour les non-ioniques, elles ne varient pas beaucoup au-delà du point de trouble.

- ✓ **Sur l'adsorption**

L'adsorption des non-ioniques augmente avec la température. Elle devient très importante aux alentours du point de trouble.

- ✓ **Sur la CMC**

L'effet de la température sur la CMC des anioniques est faible et assez complexe. Certains travaux ont montré que la courbe de la CMC en fonction de la température présente un minimum .Avec les non ioniques, l'augmentation de la température diminue la CMC.

Il y a lieu de, noter que le nombre de micelles ainsi que leur taille augmentent avec la température, surtout aux alentours du point de trouble.

III.5. Domaines d'application des tensioactifs

Le volume mondial de production de tensioactifs était en 2001 de 11 millions de tonne dont 2.4 millions en Europe. Les tensioactifs anioniques représentent 55% de la production mondiale annuelle, répartis à 33% de carboxylates (savons) et 22% de sulfonates et sulfates. Les composés cationiques et zwitterioniques sont beaucoup moins représentés puisqu'ils ne couvrent respectivement que 6% et 1% du marché mondial,

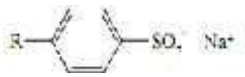
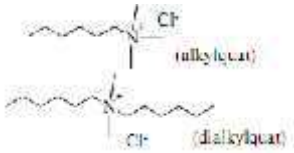
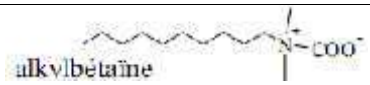
loin derrière les anioniques. Les tensioactifs non ioniques prennent chaque jour plus d'importance pour représenter aujourd'hui 38% de la production mondiale annuelle. Les domaines d'application des tensioactifs sont multiples. Ils jouent le rôle soit de matière première de base pour la formulation de produits détergents ou cosmétiques, soit de produits auxiliaires dans les procédés de fabrication de l'industrie textile, des métaux, du cuir ou du pétrole. Trois grands secteurs d'activité se partagent le marché, à savoir les secteurs de la détergence, de la cosmétique et des usages industriels.

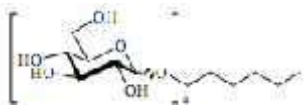
III.6. Les différentes applications selon le type de tensioactif

Le terme tensioactif se réfère à une propriété physicochimique du composé. Toutefois, suivant leurs applications, on retrouve ces molécules sous les qualificatifs de savon, détergent,

humectant, dispersant, émulsifiant, moussant, bactéricide, antistatique, inhibiteur de corrosion. Le TableauI.2 regroupe les 4 grandes familles de tensioactifs que l'on peut rencontrer, leur nature chimique ainsi que leurs principales applications industrielles.

Tableau III.2 Récapitulatif des différents types de tensioactifs et leurs applications.

famille de tensioactifs	principaux caractères	Utilisation
ANIONIQUE		
savons $R\text{-}COO^-Na^+$		Détergent
alkylsulfate $R\text{-}O\text{-}SO_3^-Na^+$	- les plus courants - peu onéreux - n'irritent pas la peau bonne biodégradabilité	agent moussant (shampooing dentifrice), humectant et détergent (liquide vaisselle)
alkyl benzene suffocates linéaire (LAS) 		agent émulsifiant, dispersant et détergent
CATIONIQUE		
ammonium quaternaire 	charge positive qui leur permet de s'adsorber sur des substrats charges négativement	agent antistatique et adoucissant (produits de rinçage linge et cheveux) bactéricide
Amphotères		
 alkylsulfobétaïne derives d'acidesamines	peu agressifs pour les tissus vivants compatibles avec toutes les autres classes de tensioactifs	adoucissant pour textile et cheveux additif inhibiteur de corrosion
NON IONIQUE		
alcoolséthoxylés $R\text{-}(O\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_n\text{-}OH$ alkylphénolséthoxylés	peu biodégradables	détergent (6 à 10 OE) dispersant, humectant et émulsifiant (liquide vaisselle et linge)

alkylpolyglycosides (APG) 	- très bas niveau de toxicité. - pas sensible au pH. - non irritant. - bonne synergie avec les autres tensioactifs.	C8-C10 : agent moussant dans l'agrochimie. C12-C16 : Co-tensioactif en détergence soins corporels.

CHAPTIRE IV :

Matériels et méthodes

1. Matériels et Méthodes

1.1. Produit utilisés

1.2. Mode opératoire

2.1. Formulations des microémulsions et Diagramme de phase

2. Caractérisation des microémulsions

IV.1. Produits et matériels

IV.1.1. Produit utilisés

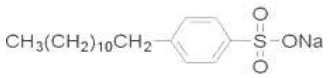
Dans cette étude nous avons utilisé les produits suivants :

- **Eau distillée (**Conductivité = 7 us cm^{-1}; Viscosité : ν = 0.94 mm^2/s à T = 22^0C ou 22.5^0C ; pH = 6.57 à T = 23^0C).

- **Tensioactifs**

➢ **dodécylebenzènesulfate de sodium (SDBS) :**

➢ **Tableau IV.1.** présentation du SDBS

tensioactif	Formule de molécule	Structure	La masse molaire	CMC	Temperature de Krafft
SDBS	$C_{18}H_{29}NaO_3S$		348.48	3 [17]	12 [17]

Nous avons choisi ce tensioactif car d'une part il est chargé négativement (anionique) donc, il présente des interactions dans les milieux existants. Par ailleurs, ce tensioactif, largement étudié, peuvent être considérés comme des tensioactifs modèles.

La concentration du tensioactif (SDBS) est fixé sur 6% pour tout l'étude Mais on change la quantité de SDBS utilisée par le changement de volume du saumure (1ml ,3ml,5ml,7ml,9ml) pour chaque stade d'expérience.

- **L'alcool :**

➢ **Pentanol**

Le pentan-1-Ol prend de nombreuses autres appellations dont pentanol, alcool amylique (ou alcool amylique primaire normal ou encore alcool n-amylique) et alcool n-pentylique. Il s'agit d'un alcool incolore et inflammable de catégorie 3 dont la toxicité est aiguë. Il est irritant pour la peau et les muqueuses. Le pentan-1-Ol fait partie des composés organiques volatils et est utilisé aussi bien dans l'industrie pharmaceutique (médicaments et produits pharmaceutiques de base) que dans la fabrication de parfums, d'arômes, de peintures, de vernis et d'encres.

le pentanol a la formule brute est $C_5H_{12}O$.

Tableau IV.2. Caractéristiques physiques du pentan-1-Ol

Densité	811-814 kg/m³
Point de fusion	-79 °C
Classification	Alcool
Masse moléculaire	88.15

- **Butanol**

On a utilisé le Butanol dont la formule brute est $C_4H_{10}O$.

Les propriétés du butanol-1 sont données dans le Tableau IV.3.

Tableau IV.3. Caractéristiques physiques du butanol-1

Densité	810.00 kg/m³
Point de fusion	-90 °C
Classification	Alcool
Masse moléculaire	74.1

- **Propanol**

le Propan-1-ol dont la formule brute est C_3H_8O.

Tableau IV.4. Caractéristiques physiques du Propan-1-ol

Densité	802-806 kg/m³
Point de fusion	-127 °C
Classification	Alcool
Masse moléculaire	60.1

- **Diesel :**

Le diesel est un carburant et/ou combustible, produit liquide de la distillation du pétrole. chimiquement le diesel est une substance constituée d'hydrocarbures paraffiniques, naphténiques aromatiques et oléfiniques, avec principalement des hydrocarbures de C9 à C20.

Tableau IV.5. Caractéristiques physiques du diesel

Classification	Carburant Nocif dangereux pour l'environnement
Point d'ébullition	170 °C
Point d'auto-inflammation	220 °C
Densité	820-860 kg/m³
Conductivité	0 mS

- **Sel :**

Le sel utilisé est le chlorure de sodium pur (NaCl).

Masse molaire 58.44 g/mol.

- **Blue de méthylène**

formule brute du Blue de méthylène est $C_{16}H_{18}ClN_3S$

Masse molaire 319.85 g/mol.

IV.2. Mode opératoire

Pour l'obtention d'un diagramme de phases pseudo ternaire et délimiter le domaine d'existence des microémulsions, nous avons préparé plusieurs solutions dans des tubes à essai contenant des différents pourcentages de mélanges de tensioactif-contentioactif-eau-diesel.

Chaque solution est représentée par un point dans le diagramme de phase. Pour la délimitation de la courbe de démixtion inférieure du diagramme, nous avons procédé à la solubilisation des quantités connues de mélanges (SDBS, 1-pentanol) dans l'eau.

La délimitation de cette courbe de démixtion est obtenue par l'ajout de cotensioactifs avec des quantités croissantes dans les tubes à essai qui contiennent de saumure (tensioactif+NaCL+Eau) et de l'huile. Les mélanges obtenus ont été observés visuellement, des phases de microémulsion obtenues sont représentées dans un diagramme de phase.

IV.3. Formulations des microémulsions et Diagrammes de phase

La formation des microémulsions est obtenue par la méthode de titrage par l'ajout d'un composé à un mélange à différentes compositions et à température ambiante.

Lorsqu'on mélange le système saumure/diesel/tensioactif, on obtient un aspect trouble de mélange après l'ajout de cotensioactif plus le colorant blue de méthylène le mélange devient bluetransparent qui preuve la formation de microémulsions. Les diagrammes de phase pseudo-ternaires triangulaires a été établi par la méthode de conventionnel dans un diagramme pseudoternaire on pourcentage massique de saumure, de diesel et pourcentage massique de tensioactif plus cotensiactif.

IV.4. Caractérisation des microémulsions

- Aspect visuel
- Caractérisation des diagrammes pseudo ternaires
- Paramètres de solubilisation
- Volumes de phase relative (VPR)
- Conductivité de microémulsion

CHAPTIRE V :

Résultats et discussions

1. Aspect visuel

1.1. Influence du cotensioactif

1.2. Influence de la salinité

2. caractérisation des diagrammes pseudo ternaires

3. Paramètres de solubilisation

4. Volumes de phase relative

4.1. Effet de la salinité

4.2. Effet de la teneur en eau

5. Conductivité de la microémulsion

5.1 Conductivité de microémulsion en fonction de salinité

5.2 Conductivité de microémulsion en fonction du volume d'alcool ajouté

V.1.Aspect visuel

V.1.1. Influence du cotensioactif (alcool)

Dans cette étude on a utilisé trois type d'alcool (Propanol, Butanol et pentanol) pour un mélanges contient 50%saumure(NaCl 2%) 50%diesel a différent volume d'alcool ajouter, les principale résultats sont illustré dans les figures V.1.1- V.1.3 :

- ✓ propanol



Figure V.1.1 Formulations des microémulsions en présences de SDBS à différentes volumes du propanol

- ✓ butanol

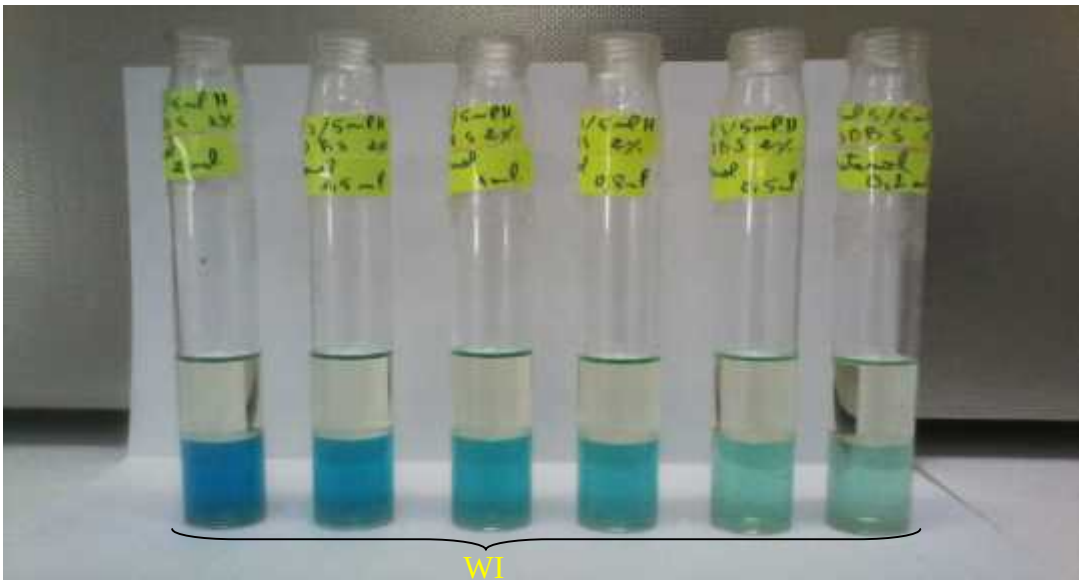


Figure V.1.2 Formulations des microémulsions en présences de SDBS à différentes volumes du butanol

✓ pentanol

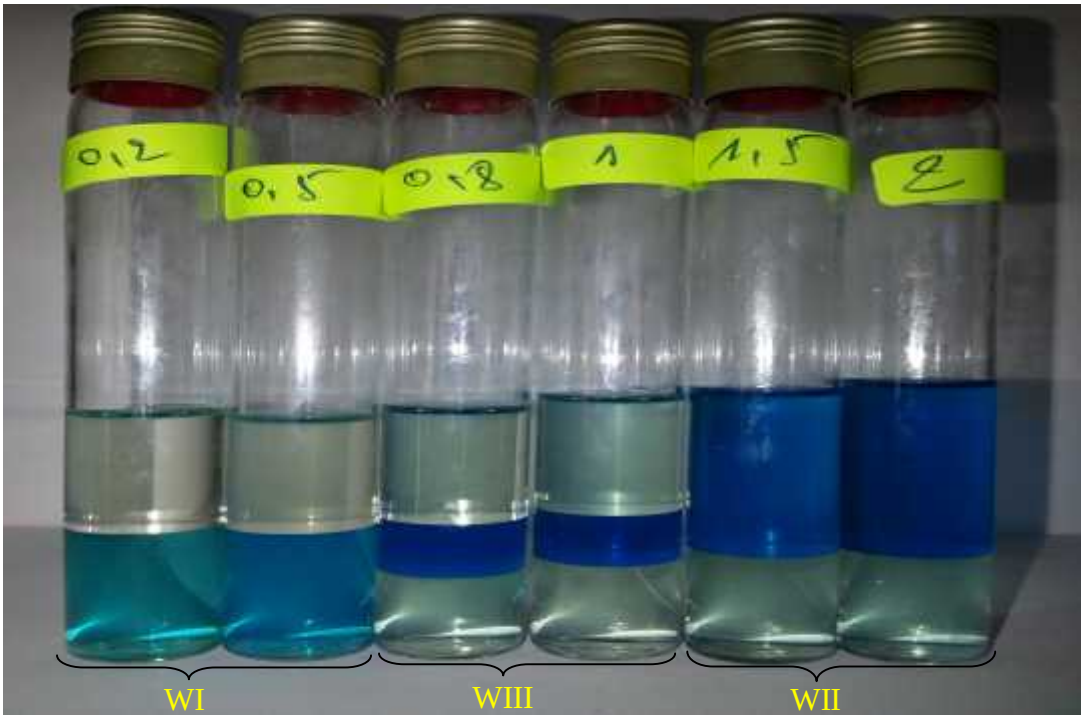


Figure V.1.3 Formulations des microémulsions en présences de SDBS à différentes volumes du pentanol

D'après les figures V.1.1- V.1.3 on constat que le pentanol donne les trois structures (WI, WIII, WII) pour le même volume ajouter (0.2-2ml) dans les tubes en présence de propanol et butanol, par contre le butanol et propanol donne uniquement la structure WI, qui montrent que la longueur de chaine des alcools a un effet significatif sur la formulation des microémulsions.

La structure des microémulsions pour les trois types (WI, WII et WIII) est illustrée dans la figure V.1.4.

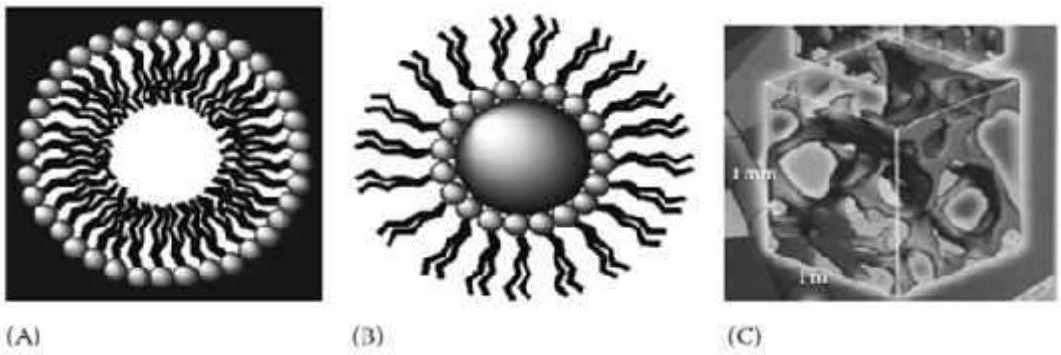


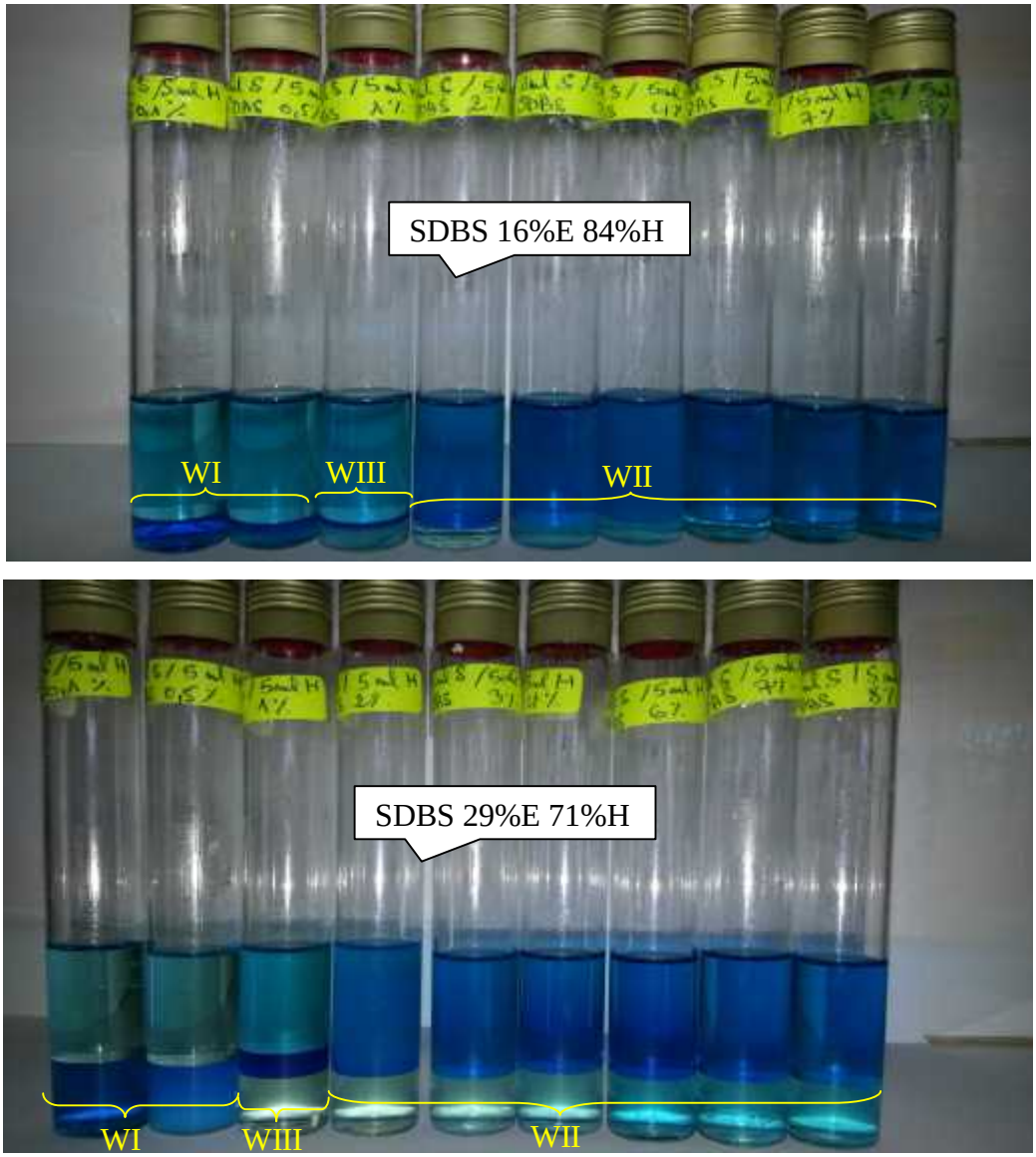
Figure V.1.4 Structure des microémulsions :

(A) huile dans l'eau, (B) eau dans l'huile, (C) bi-continue

V.1.2. Influence de la salinité

Afin d'étudie l'influence de la salinité sur le comportement des systèmes micellaires dans les tubes essais a des différents volumes du saumure (1ml, 3ml, 5ml, 7ml, 9ml) a différents concentrations du NaCl (0.1%,0.5%,1%,2%,3%,4%,6%,7%,8%) en équilibre avec 5ml de gazole avec l'ajout de 1ml du pentanol.

Les résultats par volumes de saumure à des différentes concentrations du NaCl sont présentés dans les figures ci-dessous :



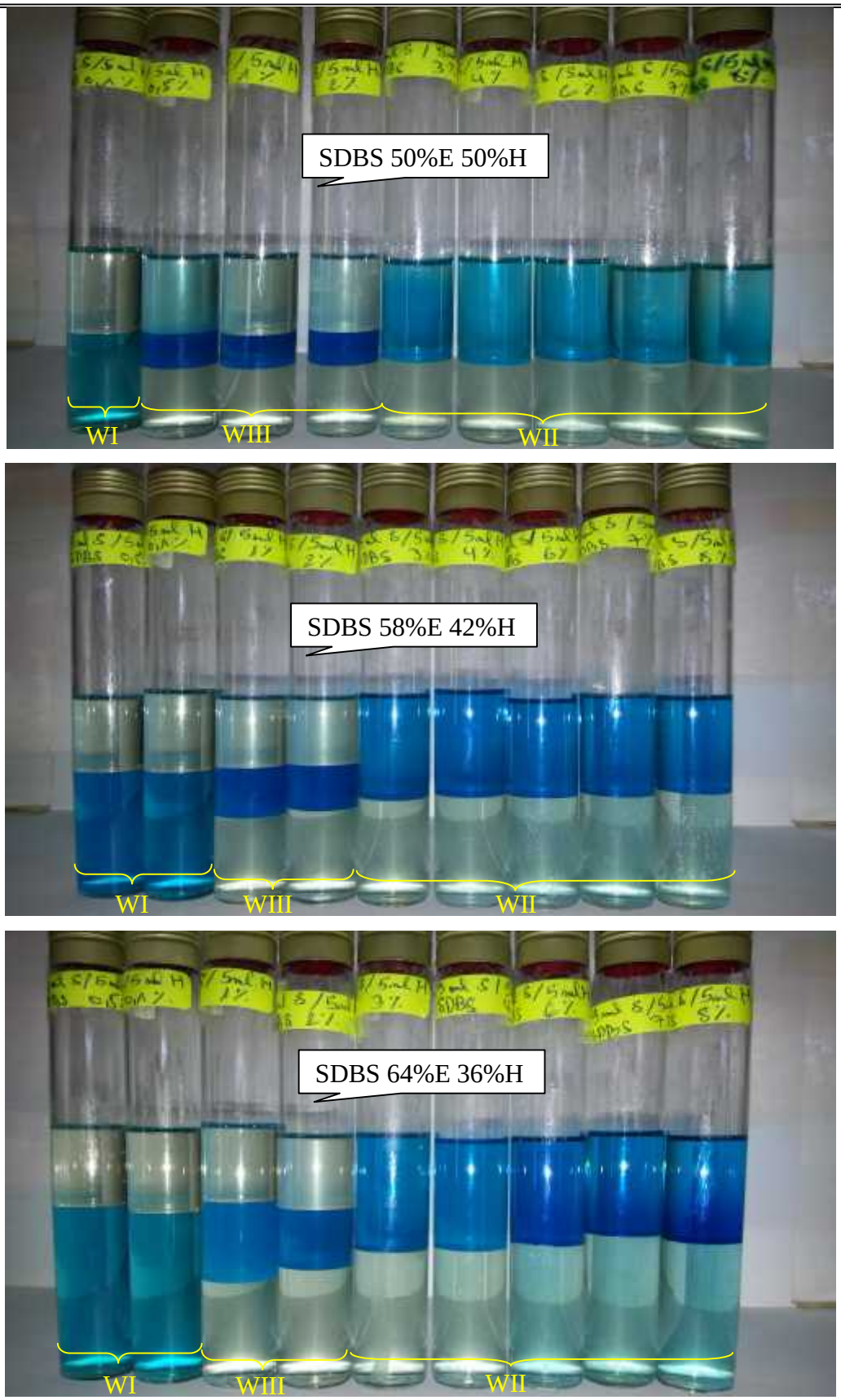


Figure V.1.2.1 Formulations des microémulsions en présences de SDBS à différentes teneurs en sel

D’après la figure **V.1.2.1** on constat que lorsque la teneur en sel augmente on voit la transition de WI vers WII via WIII. En comparant par rapport au volume de saumure ajouter on constate que plus que le volume du saumure augmente on aura un déplacement de la structure WIII vers une salinité plus grande.

L'addition d'électrolytes a tendance de diminuer la solubilité de beaucoup de substances dans l'eau, l'addition d'électrolyte produit une plus grande concentration d'ions au voisinage de la surface des micelles et donc a un effet d'écran qui réduit les répulsions entre les parties hydrophiles, qui favorisent la formation de micelles et diminuent la CMC des tensioactifs. La diminution de la CMC est due essentiellement à la réduction de l'épaisseur de la double couche électrique qui entoure les micelles, ce qui produit une diminution des forces de répulsion entre les groupes hydrophiles voisins. Cependant, il existe une relation entre la courbure de l'interface et l'équilibre hydrophile-lipophile du tensioactif. Des gouttes extrêmement petites impliqueraient une très forte courbure avec une instabilité des systèmes. La nécessité d'un bilan hydrophile-lipophile relativement équilibré exige que la structure ait une faible courbure. Ceci implique aussi que les interactions entre molécules voisines de tensioactif soient relativement faibles. Pour cette raison, les microémulsions sont plus stables en présence d'alcool et d'électrolytes, dont l'effet est de réduire ces interactions.

V.2. caractérisation des diagrammes pseudo ternaires

La méthode de titrage massique a été utilisée pour construire les courbes de comportement des systèmes eau/tensioactif/cotensioactif/huile. Cette méthode consiste à titrer, avec un constituant ou un mélange de constituants, un mélange biphasique ou une solution de départ pour obtenir respectivement un mélange biphasique.

Le diagramme pseudo-ternaire de phase des systèmes (SDBS+saumure+pentanol+diesel) a été construit comme le montre la Figure V.2.1 à différentes teneur en sel, où l'eau et le sel considéré comme un seul pseudo-composant et même pour le tensioactif et le co-tensioactif (S+CS) est un autre composant unique de sorte que les sommets représentent huile, saumure et (S +CS). La construction des diagrammes de phase pseudo-ternaires est très importante afin d'évaluer le comportement de phase des systèmes et de déterminer les régions d'existence et la composition des microémulsions de type WI, WII via W III et de sélectionner des systèmes figurant dans la région des microémulsions. Dans la Figure V.2.1 , les zones limites représentent la région de microémulsion en deux phases et en trois phases.

Le sel a un effet significatif sur les zones de microémulsion pour différents structures. il est clair que lorsque la salinité est faible (inférieure à 1%), on trouve pratiquement deux régions de type WI et WIV.

Dans les figures V.2.1, lorsque la teneur en sel augmente on trouve les quatre structure WI, WII WIII et WIV pour des teneurs en sel élevées (supérieur à 1%). Cela est dû peut être au fait que le sel interagit avec le tensioactif pour réduire son activité et modifie le diagramme de phases des systèmes par le changement de courbure et modifie le rapport de Winsor R.

les diagrammes ont été réalisés à la température ambiante.

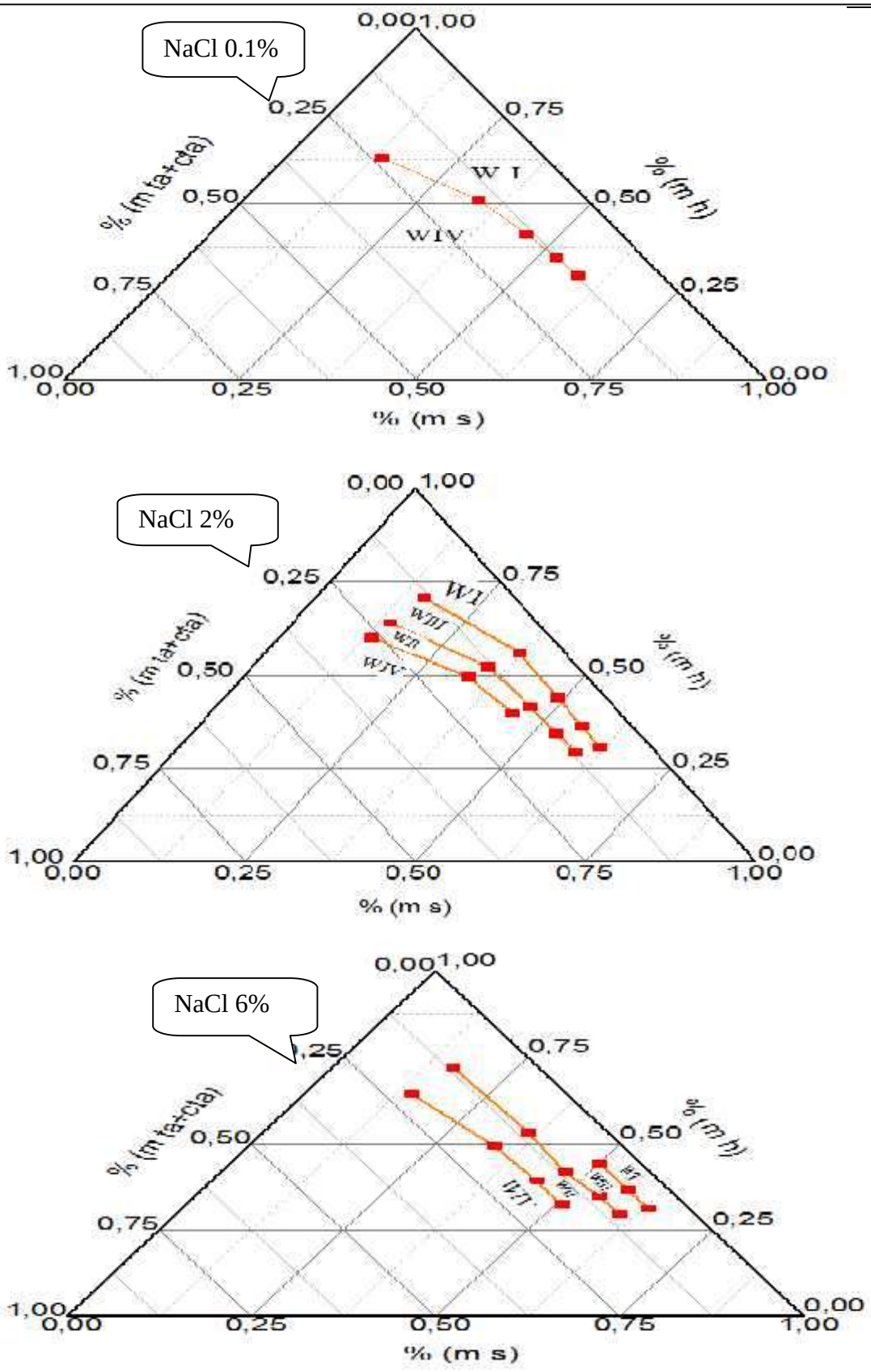


Figure V. 2.1 : Diagrammes pseudo-ternaires obtenus avec SDBS et 50%S+50%H à différents concentration de sel et en présence de pentanol.

V.3. Paramètres de solubilisation

Pour la caractérisation de la capacité de solubilisation des tensioactifsdans des solutions de NaCl de 0.1 à 8% en fraction massique, les paramètres de solubilisation sont couramment utilisés. Healy et Reed [26] ont d'abord introduit les termes de paramètres de solubilisation volumique, $SP=V_i/V_S$ où i désigne l'eau ou l'huile et s se réfère aux tensioactif. Dans notre étude, on utilise le paramètre de solubilisation massique. Le paramètre de solubilisation de l'huile est défini comme la masse de l'huile solubilisée divisé par la masse de tensioactif dans la microémulsion m_o/m_s. Dans toutes les formulations, le tensioactif est supposé être totalement dans la phase de microémulsion. De même, le paramètre de solubilisation de l'eau est défini comme étant la masse d'eau solubilisée divisée par la masse de tensioactif dans la microémulsion m_w/m_s.

La Figure V.3.1 illustrent le comportement de phase des systèmes en fonction de la salinité en présence de NaCl en utilisant du SDBS afin de caractériser la capacité de solubilisation de tensioactif à température ambiante.

Les résultats expérimentaux montrent que le changement de la salinité de faible à une valeur plus élevée conduit à la transition de la phase de microémulsion à partir de WI, WII via WIII. Pendant la transition, le paramètre de solubilisation de l'huile (SP_H) augmente, tandis que le paramètre de solubilisation de l'eau (SP_E) diminue, comme montré dans la Figure V.3.1. La concentration en sel correspondant à la situation dans laquelle les deux paramètres de solubilisation de l'huile et de l'eau sont les mêmes

est appelée la concentration optimale en sel où la salinité optimale est obtenue par l'intersection de ces deux fonctions. Le point de la salinité optimale a une immense importance parce que plusieurs propriétés physiques (par exemple, les paramètres de solubilisation, IFT, etc) atteignent un maximum ou un minimum ou à proximité de ce point. D'après les résultats de Bera et al. [27], la tension interfaciale est minime à la salinité optimale. Donc, l'estimation de ces deux propriétés est un excellent outil économique dans la conception des compositions des microémulsions.

On constate également qu'avec une augmentation de la teneur en eau, une augmentation de la salinité optimale. Les paramètres de solubilisation dont la salinité optimale sont sensibles à l'augmentation de la teneur en eau et par conséquent la tension interfaciale.

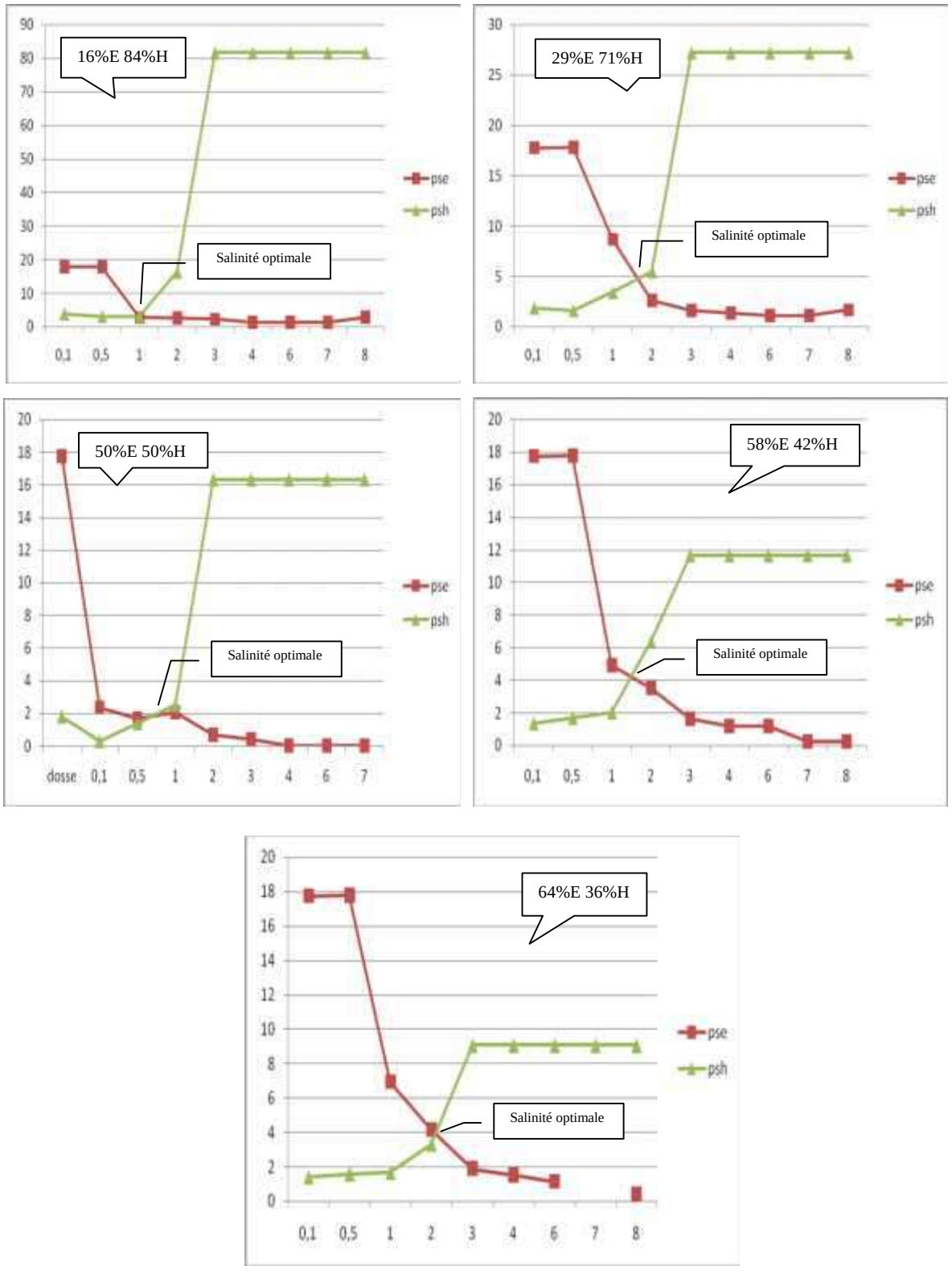


Figure V.3.1 Variation de paramètre de solubilisation en fonction de salinité en présence SDBS a différente teneur en eau

V.4. Volumes de phase relative (VPR)

Le volume relatif de chaque phase en fonction de la salinité (balayage de salinité) de tensioactif est représenté dans la figures V.4. Ils ont été visualisés dans des tubes à essai, expérimentalement. On constate que les volumes des phases relatives (VPR) du système de microémulsion sont largement affectés par la salinité [85].

V.4.1. Effet de la salinité

Les figures V.4 illustrent la variation de VPR en fonction de la salinité. Il est clair que dans une région de faible salinité seulement deux phases existent, soit une microémulsion au fond en équilibre avec un excès d'huile en haut, qui représente la structure appelée Winsor I. Avec une augmentation modérée de la salinité, une microémulsion de phase bicontinue est formée. Ce type de comportement de phase est reconnu comme Winsor III correspondant à un comportement triphasique avec des phases aqueuses et huileuses en excès. Lorsqu'on augmente la teneur en sel, la phase intermédiaire se convertit en Winsor II avec une microémulsion en haut avec un excès d'eau en bas. La dépendance du comportement de phase du système tensio-actif/huile/eau à la teneur en sel peut être expliquée par l'énergie interfaciale et l'entropie de mélange. Les microémulsions sont thermodynamiquement stables et se forment sans apport d'énergie. Le phénomène de changement de courbure du film interfacial joue un rôle important sur la phase de microémulsion. Selon l'équation de Gibbs-Helmholtz (Eq. (1)), ces processus en cours spontanément se caractérisent par une énergie libre négative ΔG.

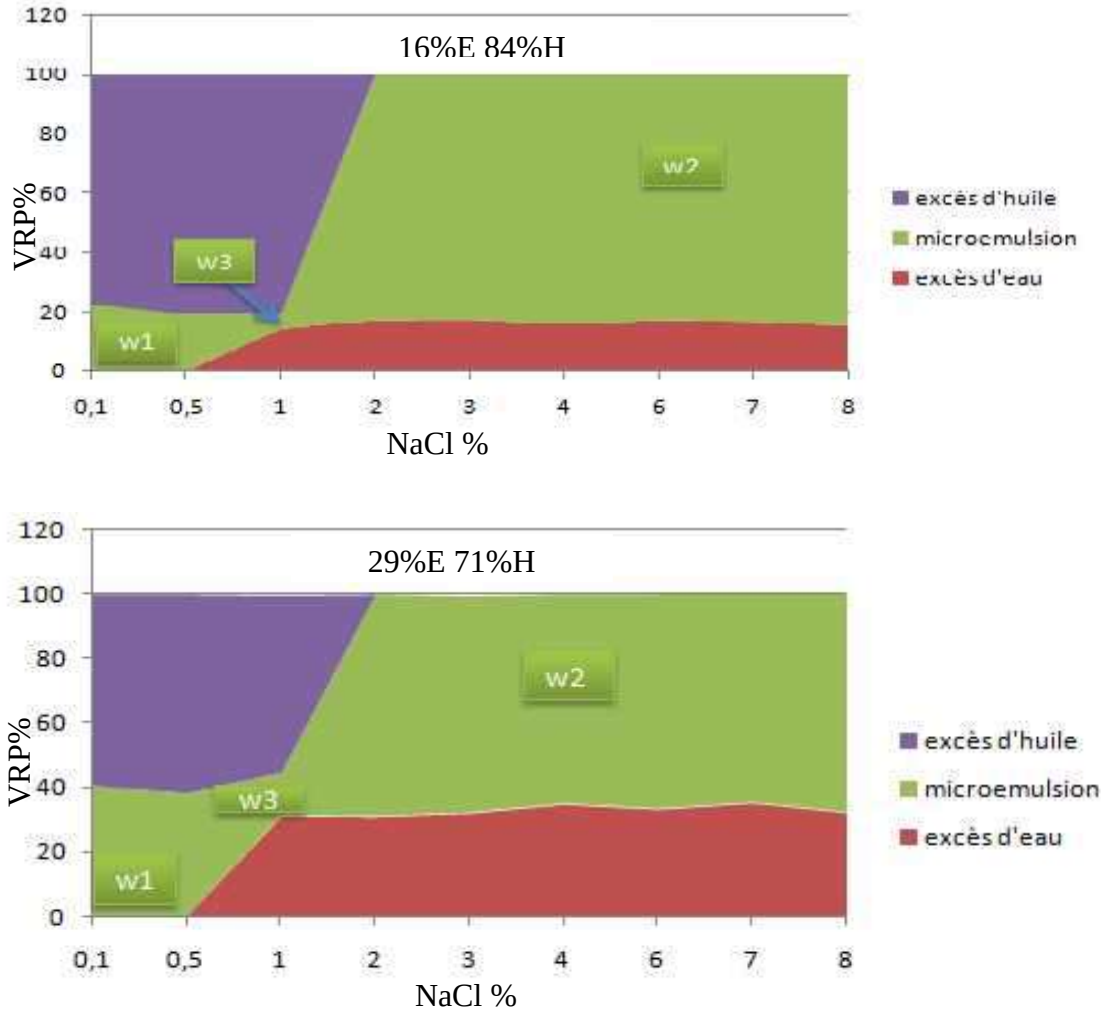
$$\Delta G = \gamma \Delta A - T\Delta S \qquad \text{(IV.1)}$$

Avec ΔG l'énergie libre de formation, γ la tension interfaciale, ΔA le changement de l'aire interfaciale durant le processus de formation, T la température de formation et ΔS l'entropie de mélange.

La formation des microémulsions est toujours accompagnée d'une augmentation significative de l'aire interfaciale (ΔA) et une diminution de la tension interfaciale avec une énergie libre négative qui est atteinte lorsque l'énergie interfaciale (γ ΔA) est compensée par un changement dramatique dans l'entropie du système. D'après Kumar et al. et Salager et al., la courbure du film interfacial passe d'une valeur positive pour WI à zéro pour WIII à une valeur négative pour WII, correspondant à la transition de phase [86-90].

IV.4.2. Effet de la teneur en eau

D'après la figure V.4, on constate que la région de la phase de microémulsion dépend du volume de l'excès d'eau présente en équilibre avec la microémulsion. Dans les expériences effectuées à une salinité variant de 0.1 à 8% en présence du diesel pour le tensioactif, des microémulsions de type Winsor I, II et III sont formées. Le volume de microémulsion augmente progressivement avec l'augmentation de la teneur en eau. Cette augmentation du domaine de microémulsion est due à l'augmentation des monomères de tensioactif dans la phase aqueuse.



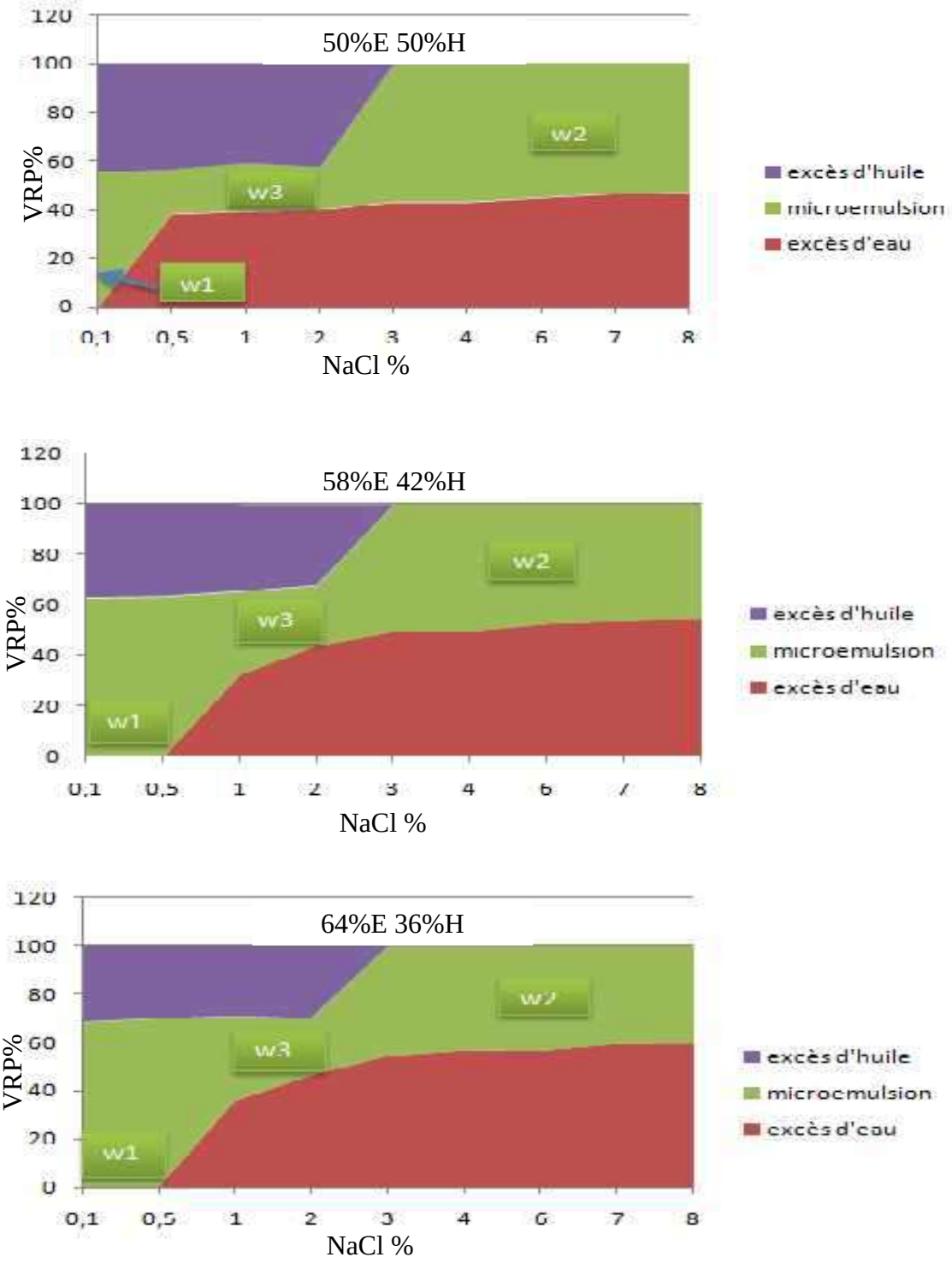


Figure V.4. Variation de VPR en fonction de la salinité en présence de SDBS à différentes teneurs en eau

V.5. Conductivité de microémulsion.

- **Conductivité de microémulsion en fonction de la salinité :**

La mesure de la conductivité électrique fournie des informations structurelles principalement sur les transitions possibles sur les microémulsions. La Figue V. 5.1 montrent la variation de la conductivité électrique en fonction de la salinité. La conductivité électrique des microémulsions montre un résultat intéressant avec la variation de la salinité. Avec l'augmentation de la salinité, la conductivité électrique change en fonction des trois structures de Winsor (I, II, III)

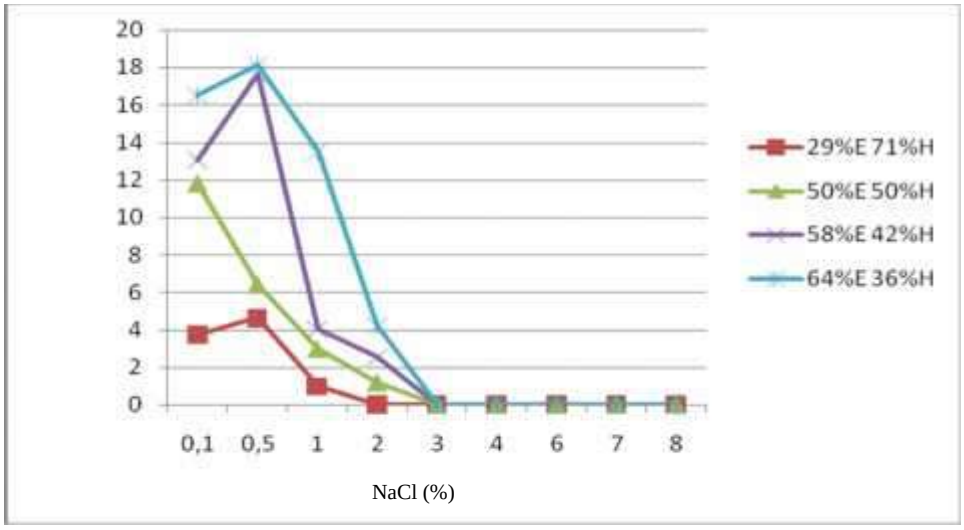


Figure V. 5.1 : Variation de la conductivité électrique en fonction de la salinité en présence de SDBS.

Dans un premier temps la conductivité électrique augmente avec une augmentation de la teneur en sel, jusqu'à une valeur maximale a certaine salinité, puis diminue avec l'augmentation de la salinité. Les effets observés peuvent être expliqué par des phénomènes d'inversion de phase, l'Ajout de sel neutralise les forces de répulsion électrique entre les micelles de tensio-actif anionique qui les font se rassemblent et la transformation de microémulsion. La microstructure et la salinité ont différents effets sur la conductivité de la microémulsion. À des salinités faibles, les microémulsions riches en eau restent en équilibre avec l'excès d'huile, ou les elle reste entièrement solubilisé dans la microémulsion riche en eau. Avec l'augmentation de sel, la solubilisation dans l'eau diminue et la solubilisation dans huile augmente, et conduit au changement de phase avec un changement de conductivité.

- **Conductivité de microémulsion en fonction du volume d'alcool ajouté:**

La mesure de la conductivité électrique fournie des informations structurelles principalement sur les transitions possibles sur les microémulsions. La Figue V. 5.2 montrent la variation de la conductivité électrique en fonction de volume du pentanol ajouté.

La conductivité électrique des microémulsions montre un résultat intéressant avec la variation de volume du pentanol ajouté. Avec l'augmentation de volume du pentanol ajouté, la conductivité électrique change en fonction des trois structures de Winsor (I, II, III).

On a travaillée sur système 50% saumure(2%NaCl) 50% diesel

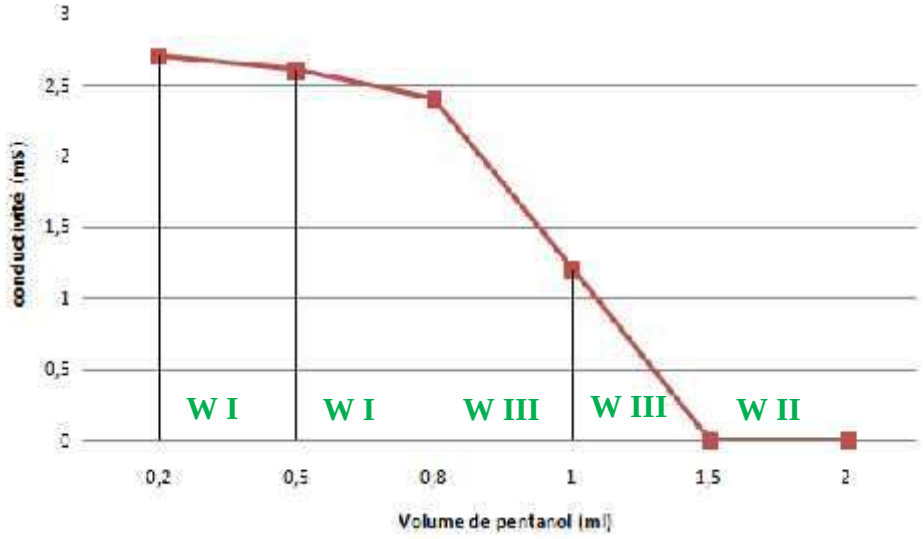


Figure V. 5.2 : Variation de la conductivité électrique en fonction de volume de pentanol en présence de SDBS.

Dans un premier temps la conductivité électrique diminue légèrement avec une augmentation de volume du pentanol ajouté, jusqu'à une valeur a certaine volume, puis effondrement et diminution rapide avec l'augmentation de volume de pentanol ajouté. Enfin elle s'annule a partir d'une valeur du volume de pentanol. Les effets observés peuvent être expliqué par des phénomènes d'inversion de phase, l'Ajout de pentanol rassemblent les micelles et la transformation de microémulsion. La microstructure et le volume d'alcool ont différents effets sur la conductivité de la microémulsion. À des volumes faibles, les microémulsions riches en eau restent en équilibre avec l'excès d'huile, ou les elle reste entièrement solubilisé dans la microémulsion riche en eau. Avec l'augmentation de volume d'alcool, la solubilisation dans l'eau diminue et la solubilisation dans huile augmente, et conduit au changement de phase avec un changement de conductivité.

Conclusion

CONCLUSION

Des microémulsions composées de diesel en tant que phase huileuse, de l'eau, de SDBS comme agent tensioactifs et le pentanol en tant que co-tensioactifsont été préparées avec succès.

Le comportement de phases et les propriétés physico-chimiques de microémulsions contenant le diesel/saumure/pentanol et ses changements structurels avec la salinité ont été étudiés. Le balayage de la salinité a un rôle important sur les paramètres de solubilisation, la conductivité, Volumes de phase relative (VPR), et sur les domaines d'existence des microémulsions notamment pour le système Winsor III dans les diagrammes de phase pseudo-ternaire

Les résultats de la présente étude montrent que la transition de phase a lieu à partir de WinsorI vers WinsorIII àWinsor II pour un teneur en sel faible à des valeurs élevés.

Ces systèmes formulés peuvent trouver de nombreuses applications, notamment dans la remédiation environnementale des sols pollués par les hydrocarbures.

Ce modeste travail est loin d'être achevé, d'autres perspectives de recherche peuvent se dégager pour la continuité de ce travail tant appliqué que fondamental :

- utilisation d'autres types de tensioactifs (non ionique, cationique….).
- utilisation d'autres types d'huiles (hexadécane, fractions pétrolières, pétrole brut)
- combinaison des tensioactifs anionique et non ionique pour la formulation des microémulsions.
- comparaison des tensioactifs synthétiques avec des bio-tensioactifs.
- application des systèmes formulés dans la remédiation environementale.

Liste des Abréviations

SDBS	Dodécylbenzènesulfonate de sodium
SDS	dodécylsulfate de sodium
POE	polyoxyéthylène
HTAB	bromure d'hexatriméthylammonium
HPCl	chlorure d'hexadécylpyridinium
I.U.P.A.C	l'union internationale de chimie pure et appliquée
VPR	Volumes de phase relative
TA	Tensioactif
CTA	Cotensioactif

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] RAHAL S, Solubilization of Crude Oil by Extended and Other Anionic Surfactants, AJFSE. (2015)

[2]Salager, J.L.;Forgiarini, A.M.; Marquez, L.;Manchego, L., Bullon, J.: How to attain an ultralowinterfacial tension and a three-phase behaviorwith a surfactant formulation for enhancedoilrecovery: A review. Part 2. Performance improvement trends fromWinsor'spremise to currentlyproposed inter- and intra-molecular mixtures. J.Surfact.Deterg. 16, 631-663(2013).

[3]Salager J. L., Morgan J., , Schechter R. S., Wade W. H. : Optimum formulation of surfactant-oil-water systems for minimum tension and phase behavior, *Soc. Petroleum Eng. J.,* **19**: 107-115 (1979)

[4]lePerchec, P. :Les molécules de la beauté, de l'hygiène et de la protection, Une introduction à la science cosmétologique. CNRS Éditions / Nathan - ISBN 2-09-172381-9(2002).

[5]Chitour, C.E. : Physico-chimie des surfaces. Édition.OPU,volume1 (1979).

[6]Morelli, j.j. ;Szajer g. : *Surfactants* Analysis of *Surfactants* : Part I. J. Surfact. *Deterg*,3,4: 539-552 (2000).

[7]Yu, Y.; Zhao, J.; Bayly, A.:Development of surfactants and builders in detergent formulations. *Chin. J. Chem. Eng*, 16(4):517-527(2008).

[8]Riser-Roberts, E.:Bioremediation of Petroleum Contaminated Sites, *CRC Press, B Boca Raton, FL*. (1992).

[9]Raton, F.L.; Riser-Roberts, E.:Remediation of Petroleum Contaminated Soil: Biological, Physical, and Chemical Processes, *Lewis Publishers, Boca Raton, FL*. (1998).

[10] Franennec, J. P. ; Leprince, p. ; Trembouze, P. ; Favennec, J. P. : Le raffinage de pétrole : Pétrole brut-produits pétrolier-schéma de fabrication, *Tome 1. Technip*, (1998).

[11]Soltani, m. : Distribution lipidique et voies métaboliques chez quatrebactéries Gram négatives hydrocarbonoclastes. Variation en fonction de la source decarbone. Thèse de doctorat de l'université Paris 6, spécialité chimie analytique, p.284, (2004).

[12] Saliot, A.: Natural hydrocarbons in seawater. In: Duursma, E.K. andDawson, R. (Eds.), Marine organic chemistry. Elsevier, Amsterdam. 327-374, (1981).

[13] Tissot, B. P., Welte, d. H.: Petroleum formation and occurrence. Springer, Berlin, (1984).

[14] Bertrand, a. R. ; Briant, j. ; Castela, A. ; Degobert, P. ; Gatellier, C. ; Masson,M. ; Oudinj, P. J. : prévention et lutte contre la Pollution au cours des operations de forage et de production en mer.oil and Gas energy.*books ellersince*, (1972).

[15] Scriban, R. : Biotechnologie : restauration par voie biologique des solscontaminés par les polluantes organiques.*5èmes éditions. Ed Lavoisier*, (1999).

[16]Gabet, S. : Remobilisation d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques(HAP) présents dans les sols contaminés à l'aide d'un tensioactif d'origine biologique.Thèse de doctorat de l'université de Limoges, spécialité Chimie et Microbiologie del'Eau, p. 177, (2004).

[17] Stengel, P., Gelin, S. : Sol : Interface fragile, Edit. INRA, 222 p, (1998).

[18] BRGM, Gestion des sites (potentiellement) pollués. Annexe 5C, Valeurs guides en matière de pollution des eaux et des sols, Décembre 2002, 13 p.

[19] Wilcke, W.: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in soils – a review, *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 163, 229-248, (2000).

[20] Ballerini,D.; Gatellier, C. ; Vogel. T. : Techniques de traitement par voie biologique des sols pollués, Edit. ADEME, 198 p, (1998).

[21]EPA: Technology performance review: Selecting and using solidification/stabilization treatment for site remediation, United States Environmental Protection Agency, EPA/600/R-09/148, November 2009, http://www.epa.gov

[22] Masten. S.J; Davies. S.H.R.: Efficacy of in-situ ozonation for the remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated soils, *J. Contam. Hydrol*., 28, 327-335, (1997).

[23] Colin, F. : Pollution localisée des sols et des sous-sols par les hydrocarbureset par les solvants chlorés, Académie des sciences, rapport n° 44, *Editions Tec&Doc*,417 p, (2000).

[24] Márquez-Rocha, J.F; Hernandez-Rodriguez, V.; Lamela, M.T.: Biodegradation of diesel oil in soil by a microbial consortium, *Water Air Soil Pollut.*, 128, 313-320, (2001).

[25] Barathi, S.; Vasudevan, N.: Utilization of petroleum hydrocarbons by Pseudomonas fluorescents isolated from a petroleum-contaminated soil, *Environ. Int*, 26, 413-416, (2001).

[26] Kosaric, N.: Biosurfactants for Soil Bioremediation, *Food Technol. Biotechnol*, 39(4), 295-304, (2001).

[27] Jacques, R.J.S.; Santos, E.C.; Bento, F.M.; Peralba, M.C.R.; Selbach, P.A.; Sá, E.L.S.; Camargo, F.A.O.: Anthracene biodegradation by Pseudomonas sp. isolated from a petrochemical sludge landfarming site, *Int. Biodeterior. Biodegrad*., 56, 143-150, (2005).

[28] Lecomte, P. : Les sites pollués, traitement des sols et des eaux souterraines.*Édition Lavoisier, TEC & DOC*, p. 198, (1995).

[29]Dadkhah, A.A.; Akgerman. A.: Hot water extraction with in situ oxidation: PAHs removal from soil, *J. Hazard. Mater*, B93, 307-320, (2002).
[30] Pearl, M.; Pruijn, M.; Bovendeur, J.: The application of soil washing to the remediation of contaminated soils, *Land Contamination & Reclamation*, 14 (3), 713-726, (2006).
[31] ITRC, Technical and regulatory guidelines for soil washing-Final-, December (1997), http://www.itrcweb.org
[32] Gimello, R.: Guidance document for the remediation of contaminated soils, Part VI: Remedial action 2, Soil treatment technologies for contaminated soils, New Jersey Department of Environmental Protection, January, 163 p, (1998).
[33] Chu, W.: Remediation of contaminated soils by surfactant-aided soil washing, *Pract. Periodical Haz. Toxic. and Radioactive Waste Mgmt*, 19-24, (2003).
[34] Sabatini, D.; Scamehorn, J.; Childs, J.: Surfactant-Enhanced treatment of oil-contaminated soils and oil-based drill cutting, Final Report, EPA R827015-01-0, October, 8 p, (2002).
[35] Rathfelder, K.M.; Abriola, L.M.; Singletary, M.A.; Pennell, K.D.: Influence of surfactant-facilitated interfacial tension reduction on chlorinated solvent migration in porous media: observations and numerical simulation, *J. Contam. Hydrol*, 64, 227-252, (2003).
[36]Paria, S.: Surfactant-enhanced remediation of organic contaminated soil and water, *Advan. Colloid Interface Sci*, 138, 24-58, (2008).
[37] Harwell, J.H.; Sabatini, D.A.; Knox, R.C.:Surfactants for ground water remediation, *Colloid. Surface A*, 151(1-2), 255-268, (1999).
[38] Lee, M. H.; Kang, W. D.: Application of nonionic surfactant-enhanced in situ: flushing to a diesel-contaminated site, *Water Res*., 39, 139-146, (2005).
[39] Rathfelder, K.M.; Abriola, L. M.; Taylor, T.P.; Pennell, K.D.: Surfactant enhanced recovery of tetrachloroethylene from a porous medium containing low permeability lenses 2: Numerical simulation, *J. Contam. Hydrol*, 48, 351-374, (2001).
[40] Bordas, F. ; Lafrance, P. : Utilisation de biosurfactants (rhamnolipides) pour le traitement d'un sol sableux contaminé par le pyrène : Essais en colonnes de sol, *Étude et Gestion des Sols*, 8(3), 181-188, (2001).
[41] Saada, A. ; Nowak, C. ; Coquereau, N. : Etat des connaissances sur l'atténuation naturelle des hydrocarbures, Rapport intermédiaire: Résultat de la phase 1, Rapport BRGM/RP-53739-FR, 107p, (2004).
[42] Junior, J.S; Mariano, A.P; Bonotto, D.M.; Angelis, D.F.: Biodegradation of biodiesel/diesel blends by Candida Viswanathii, *Afr. J. Biotechnol*, 8(12), 2774-2778, (2009)

[43] Rushton, D.G.; Ghaly, A. E.; Martinell, K.: Assessment of Canadian Regulations and Remediation Methods for Diesel Oil Contaminated Soils, *Amer. J. Sci.,* 4(7), 465-478, (2007).

[44]Chitour, C.E:Physico-chimie des surfaces 3emeEdition, (2011).

[45]I.U.P.A.C: Manual of symbols and Terminology for physicochemical Quantities and Units, Pure and Applied Chemistry, 31, 579, (1972)

[46]Bourrel, M.;Shechter, R.S.:Microemulsions and related systems: Formulation, solvency, and physical properties. Surfactant Science Series, Vol.30, Marcel Dekker Inc., New York and Basel (1988).

[47]Schulman,j.h.;cokbain e.g., *Trans Farad: Soc*.36, 651,(1940).

[48]Verzaro, F.;Bourrel, M.;Chambu, C.:Solubilization in microemulsions, in: Surfactants in Solution, Mittal K L, BothorelP (eds) Plenum Press, New York, 1137-1157(1986).

[49] Pore, J. : Emulsion, Microémulsion, Emulsions multiples, Edition techniquedes industries des corps gras, (1992).

[50]Marcou,L. : Lesalkylbenzènes sulfonâtes .Génie des Procédés, Technique de l'ingénieur, *J* 6 125,(2005).

[51]Laurier, L.; Charmm,S.**:** Emulsion fundamentals and applications in the petroleum Industry Edition American chemical society, Washington DC,(1992).

[52]Puisieux,F. ;Seiller,M. :Les Systèmes Dispersées, Agents de Surface et Emulsion, Galenica5, (1983).

[53] Jayakrishnan, a.;Kalaiarasi, k.; Shah ,d.o.:Microemulsions: Evolving technology for cosmetic application. J.soc.cosmt.Chem, 34- 335 (1983).

[54]Canselier,J.P. ; Frances,C. :Les Agents Tensioactifs dans les Procédés chimiques (opérations de séparation).Toulouse*N* 329,(2005)

[55]Moulik,S.P.;Paul,B.K.: A structure, dynamics and transport properties of micro emulsions.Advances in Colloid and Interface Science,78-195,(1998).

[56] Pinna,N.;Weiss, J.; Urban, M. P.; Pileni, A. M.: Le système Micellaire Inverse, (2003).

[57]Prince, L.M.: A theory of Aqueous Emulsions, Journal of colloid and interface science. *P* 165- 173, (1967).

[58]Zhao, B.; Zhu, L.;Gao, Y.: A novel solubilization of phenanthrene using winsor I microemulsion-based sodium castor oil sulphate. J. Hazard. Mater. 119, 205-211(2005).

[59]Berthod,A. : Mise au point structures physico-chimique des milieux disperses, Micelles, Emulsions et Microémulsion, journal de chimie physique, 80, N 5, (1983).

[60]Conselier, J.P.I. ;Poux M. : Procédés d'émulsification, Mécanisme de formation d'émulsions, Technique de l'ingénieur .*J*2 152, (1979).

[61]Salager, J.L.; Anton, R.E.; Sabatini, D.A.; Harwell, J.H.; Acosta, E.J.; Tolosa, L.I.J.: Enhancing solubilization in microemulsions-State of the art and current trends. J. Surfact. Deterg. 8, 3-21 (2005).

[62]Page, C.A.; Bonner, J.S.; Sumner, P.L.;Autenrieth, R.L.: Solubility of petroleum hydrocarbons in oil/water systems. Mar. Chem. 70, 79-87(2000).

[63]Tehrani-Bagha, A.R.; Singh, R.G.; Holmberg, K.: Solubilization of two organic dyes by anionic, cationic and nonionic surfactants. *Colloid Surf. A.* 417, 133-139, (2013).

[64]Shah, D.O.; Schechter, R.S. Improved oil recovery by surfactant and polymer flooding. Some phsicochemical aspects of microemulsion flooding: a review, Academic Press, New York 383-347(1977).

[65]Shinoda ,K. ; Friberg, S. : Microemulsions: Colloidal aspects. Advances in Colloid and Interface Science.4 281–300 (1975).

[66]Shah, D.O.; Schechter, R.S. Improved oil recovery by surfactant and polymer flooding. Some phsicochemical aspects of microemulsion flooding: a review, Academic Press, New York (1977), pp 383-347.

[67]Bera,A. ; Ojha,K. ;Mandal. ;A. ;Kumar,T. :Interfacial tension and phase behavior of surfactant-brine–oil system" Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 383 114–119(2011).

[**68**]Bera,A. ; Ojha,K. ;Kumar,T. ; Mandal. ; A. : Phase Behavior and PhysicochemicalProperties of (Sodium DodecylSulfate + Brine + Propan-1-ol + Heptane) Microemulsions"*J. Chem. Eng. Data*, 57 (3) 1000–1006 (2012).

[69]Salager, J.L.;Forgiarini, A.M.; Marquez, L.;Manchego, L., Bullon, J.: How to attain an ultralowinterfacial tension and a three-phase behaviorwith a surfactant formulation for enhancedoilrecovery: A review. Part 2. Performance improvement trends fromWinsor'spremise to currentlyproposed inter- and intra-molecular mixtures. J.Surfact.Deterg. 16, 631-663(2013).

[70]Salager J. L., Morgan J., , Schechter R. S., Wade W. H. : Optimum formulation of surfactant-oil-water systems for minimum tension and phase behavior, *Soc. Petroleum Eng. J.,* **19**: 107-115 (1979)

[71]lePerchec, P. :Les molécules de la beauté, de l'hygiène et de la protection, Une introduction à la science cosmétologique. CNRS Éditions / Nathan - ISBN 2-09-172381-9(2002).

[72]Chitour, C.E. : Physico-chimie des surfaces. Édition.OPU,volume1 (1979).

[73]Morelli, j.j. ;Szajer g. : Surfactants Analysis of *Surfactants* : Part I. J. Surfact. *Deterg*,3,4: 539-552 (2000).

[74]Yu, Y.; Zhao, J.; Bayly, A.:Development of surfactants and builders in detergent formulations. *Chin. J. Chem. Eng*, 16(4):517-527(2008).

[75]Nowiki,J.; Sokolowski, A.; Reksa, D.:Synthesis and Surface Active Properties of Novel Carbohydrate-based Cationic Surfactants.J. Surfact.Deterg,14: 179-184(2010).

[76]Bonnevie,C. :Synthèse et étude physico-chimique de nouveaux Chambéry, Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Chambéry, Université desavoie, thèsede doctorat(1998).

[77]Israelachvili, J. N.:Intermolecular and surface forces. 2nd Ed, Academic Press: London (1991).

[78]Holmberg, K.;Jönsson, B.; Kronberg, B.;Lindman, B.: Surfactants and Polymers in Aqueous Solution, 2nd ed., Wiley ,*ISBN 0-471-49883-1*(2003).

[79]C. (1983).Valuation of charitable remainder unitrusts having certain payout sequences. Which the valuation date is after December 31, 1970, and before December 1, 1.664-3,(1983).

[80]Larpent,C. :Tensioactifs. Technique d'ingénieur, *K* 342.1-3 (1993).

[81]Krafft, F.;Wiglow, H.:Uber das Verhalten der Fettsauren, Alkalien und der Seifenin Gegenwart von Wasser. III Die SeifenalsKrystalloide. In:Ber. Dtsch. Chem. Ges.28. 2566–2573(1895).

[82]Dervichian, D. : chimie génie-chimique,Technique d'ingénieur 635. (1985).

[83]BENKHELIFA, A. :Etude physico-chimique d'interactions entre tensioactif et polymèrePFE Université de Blida, (2009).

[84]Rosen, M.J.: Surfactants and interfacial phenomena, 3rd ed., Wiley, New Jersey(2004).

[85]Morelli, j.j. ;Szajer g. : Surfactants Analysis of *Surfactants* : Part I. J. Surfact. *Deterg*,3,4: 539-552 (2000).

[86] Bera, A.; Ojha, K.; Mandal, A.; Kumar, T.: Interfacial tension and phase behavior of surfactant-brine–oil system.*Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 383 114–119, (2011).

[87] Salager, J. L.; Anton, R. E.; Sabatini, D. A.; Harwell, J. H.; Acosta, E. J.;Tolosa, L. I.: Enhancing solubilization in microemulsions State of the art and current trends, *J. Surfactants Deterg*.8, 3–21, (2005).

[88] Huang, J. S.; Kotlarchyk, M.: Study of Interfacial curvature in a three-component microemulsion with equal volumes of Water and Oil. *Physical Review Letters*. 57, 20, 2587-2589, (1986).

[89] Kumar, p.; Mittal, k. L.: (Eds). Handbook of Microemulsion Science and Technology. New York: Marcel Dekker. 864p, (1999).

[90] Salager, J.L.; Forgiarini, A.M.; Marquez, L.; Manchego, L., Bullon, J.: How to attain an ultralow interfacial tension and a three-phase behavior with a surfactant formulation for enhanced oil recovery: A review. Part 2. Performance improvement trends from Winsor's premise to currently proposed inter- and intra-molecular mixtures. *J. Surfact. Deterg*. 16, 631-663, (2013).