REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITEYAHIA FARES DE MEDEA



Faculté de Technologie

Mémoire de fin d'études de Master

Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie des Procédé de l'environnement

Elimination des métaux lourds par biopolymère

Présenté par :

Boukhatem Ikram

Mouzaoui Fadia

Proposé et Dirigé par :

Pr.Ferhat Samira

Mr.Bourouba A

Promotion 2023

Remerciment

Le projet décrit dans ce mémoire a été mené conjointement par le laboratoire de l'Université Yahia Fares de MÉDÉA .

Nous souhaitons exprimer nos sincères remerciements à Allah tout-puissant, qui nous a guidés, nous a donné la force, le courage et nous a préservés en bonne santé pour mener à bien ce projet de fin d'études.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude et nos sincères remerciements en premier lieu à notre promotrice, le Pr.:FERHAT Samira, pour ses précieux conseils, son soutien constant.

Nous souhaitons exprimer nos sincères remerciements à tous les membres du jury qui ont gracieusement accepté d'évaluer notre travail, nous honorant ainsi de leur présence et de leur contribution précieuse.

Nous souhaitons exprimer notre profonde gratitude à toutes les personnes qui nous ont encouragés, soutenus et contribué de différentes manières à la réalisation de ce travail. Un merci tout particulier à nos amis qui ont partagé de précieux moments avec nous tout au long de nos études. Nous tenons également à remercier chaleureusement les ingénieurs de laboratoire ainsi que Madame bellarbi lamia pour leur précieuse collaboration.

Enfin, il nous est impossible de ne pas exprimer notre gratitude envers nos proches, en particulier nos familles, nos frères et nos sœurs, pour leur soutien, leur confiance et leurs encouragements précieux.

Dédicaces

.

En premier lieu, j'exprime ma reconnaissance à Allah, le Tout-Puissant, pour m'avoir accordé la force et le courage nécessaires pour accomplir ce humble travail.

Je souhaite dédier ce travail à mes trésors, à ceux qui ont été la raison de ma présence dans ce monde, à ceux qui m'ont donné leur amour et leur affection, et qui ont consacré leurs vie pour me voir heureuse

A mon précieux père ; Il m'a aidé pour réussir et m'a soutenue tout le temps surtout dans les moments difficiles.

À l'espoir de ma vie, ma chère mère, à celle qui a enduré toutes les épreuves sans jamais me faire souffrir.

A ma source de bonheur, la prunelle de mes yeux, ma grand-mère

À mon frère Noureddine, , ainsi qu'à ma sœur wiam que Dieu nous protège et nous préserve le bonheur et la santé.

A mes collègues de l'université et surtout à mon binôme qui j'ai partagé avec elle les
bons et les mauvais moments..

A toutes mes amies….

A notre promotrice Pr. FERHAT Samira.

A toute personne qu'elle m'a aidé de façon directe ou indirecte.

A ceux qui me connaissent et surtout qui m'aiment.

ikram

Dédicaces

Je tiens à dédier ce travail :

A ma chère mère pour son amour, ses encouragements et ses sacrifiées.

A mon cher père , pour son soutien, son affection et la confiance qu'il m'a accordé.

A mes chères sœurs Elghalia,Hadjer et à mes neveux Batoul et

Mouetez la source d'espoir et de motivation

A la prunelle de mes yeux mon frère Mounir

A mes amis, mes copines, mes collègues et tous qui m'aide et compulse ce modeste travail.

Enfin, je remercie ma promotrice Madame Ferhat et surtout mon binôme, Ikram, qui a contribué à la réalisation de ce travail

Fadia

Résumé

ملخص:

الهدف من هذا العمل يتمثل في دراسة قدرة المتفاعلات السطحية على إزالة المعادن الثقيلة الموجودة في التربة، وذلك استخدام طريقة الاستخلاص بواسطة مذيب كتقنية لمكافحة التلوث. قمنا بتقييم فعالية المتفاعلات السطحية التي قد تكون اصطناعية مثل:"Tween","Tween20","Tween80,"60SDS"او طبيعية مثل:"biosurfactant"

وقد اظهرت النتائج ان مردود استرجاع النحاس بالمفاعل السطحي على حجز المعادن الثقيلة (النيكل و النحاس)

CMC)) اعطت اعلى قيمة و هذا عندما يكون تركيزه اقل من تركيز مذيلة حرجة "biosurfactant"

الكلمات المفتاحية: المفاعل السطحي، حجز، تركيز مذيلة حرجة، المعادن الثقيلة.

Abstract:

The aim of this study was to evaluate firstly, the power of surfactants to remove heavy metals present in the soil, using an extraction method by solvent such as a depollution technique, secondly ,we evaluated the effectiveness of surfactants that are natural (biosurfactant) or synthetic (SDS and Tween 80and tween60and tween20) on retention of heavy metals (Ni, Cu).The results were shown that the biosurfactant gave higher recovery yield for Cu, when its concentration is lower than the critical micelle concentration (CMC)

Keywords: surfactant, retention, critical micelle concentration, heavymetals

Résumé :

L'objectif de ce travail est d'étudier d'une part , le pouvoir des tensioactifs à éliminer les métaux lourds présents dans le sol, en utilisant un procédé d'extraction par un solvant comme l'une des techniques de dépollution ; d'autre part., on a évalué l'efficacité des tensioactifs que ce soient naturels (biosurfactant) ou synthétiques (SDS et Tween80, et tween60,et tween20) sur la rétention des métaux lourds (Ni, Cu). Les résultats obtenus ont été montrés que le biosurfactant a donné un rendement de récupération plus élevé pour le Cu, quand sa concentration est inférieure à la concentration micellaire critique (CMC).

Mots clés : tensioactif, rétention, concentration micellaire critique, métaux lourds.

sommaire

Sommaire

Remerciment 2

Introduction générale 1

I.1 Introduction 4

I.2 Historique 4

I. 3 Définition 5

I.4 Classification des tensioactifs 7

I.4.1 Classification chimique (TA synthétiques) 7

I.4.1.1 Tensioactifs anioniques 8

I.4.1.2 Les tensioactifs cationiques 10

I.4.1.3 Les tensioactifs non ioniques 10

I.4.1.4 Les tensioactifs zwitter ioniques ou amphotères 11

I. 4. 2 Les tensioactifs naturels (biosurfactants) 12

I.4.2.1 Classification 13

I.4.2.2 Avantage 14

I.5 Propriétés des tensioactifs 14

I.5.1 La tension de surface ou tension superficielle 14

I.5.2 Adsorption aux interfaces 15

I.5.3 Micellisation 16

I.5.4 Concentration Micellaire Critique (CMC) 18

I.5.4.1 Détermination de la CMC 18

I.5.4.2 Les facteurs influançants la CMC 19

I.5.5 La Balance Hydrophile-Lipophile (HLB) 19

I.5.6 Solubilité 20

I.5.7 Les propriétés fonctionnelles 22

I.5.7.1 Pouvoir moussant 22

I.5.7.2 Pouvoirs mouillant 23

I.5.7.3 Pouvoir détergent 23

I.5.7.4 Pouvoir solubilisant 23

I.5.7.5 Pouvoir dispersant 24

I.5.7.6 Pouvoir émulsifiant 24
I.5.7.7 Pouvoir antimicrobien 24
I.6 Domaines d'application des tensioactifs 24
I.6.1 Le secteur de la détergence 24
I.6.2 Le secteur de la cosmétique 25
I.6.3 Le secteur environnemental 25
I.6.3.1 Usages industriels et agricoles 25
I.6.3.2 Industrie pétrolière 25
I.6.4 Le secteur pharmaceutique 26
I.6.5 Le secteur de haute technologie 26
I.7 Conclusion 29
Chapitre II :LES METEAUX LOURDS 31
II.1 Introduction 31
II.2 Définition 31
II.3 Origine des métaux lourds 32
II.3.1 Origine naturelle 32
II.3.2 Origine anthropique 32
II.4 Quelques métaux lourds 33
II.4.1 Le plomb 33
II.4.2 Le chrome 33
II.4.3 Le mercure 34
II.4.4 L'arsenic 35
II.4.5 Le cadmium 35
II.5 Les effets sur l'environnement 36
II.5.1 Contamination des sols 36
II.5.2 Contamination de l'air 36
II.5.3 Contamination de l'eau 37
II.6 Le cuivre 38
II.6.1 Origine des contaminations 38
II.6.2 Propriétés chimiques 39
II.6.3 Effet du cuivre sur l'homme et l'environnement 39
II.7 Le nickel 40
II.7.1 Sources de contamination par le nickel 40
II.7.2 Propriétés physiques et chimiques du nickel 41

II.7.3 Effets biologiques du nickel 41
II.8 Conclusion 43
III.1 Introduction 45
III.2 Dépollution de l'eau 45
III.2.1 Méthodes physico-chimiques 45
III.2.1.1 La précipitation chimique 45
III.2.1.2 Echangeur d'ion 46
III.2.1.3 Adsorption 46
III.2.1.4 Filtration sur membrane 46
III.2.1.5 La coagulation-floculation 47
III.2.1.6 La flottation 47
III.2.2 Traitement électrochimique 48
III.3 Dépollution de l'air 48
III.4 Dépollution des sols 49
III.4.1 Traitement par remplacement 50
III.4.2 Traitement physicochimique [68] 50
III.4.2.1 Extraction par aspiration 50
III.4.2.2 Extraction par injection 51
III.4.2.3 Traitement par flottation (en anglais FrothFlotation) 51
III.4.2.4 Extraction électrocinétique 52
III.4.2.5 La désorption thermique 53
III.4.2.6 Le lavage des terres 53
III.4.3 Dépollution biologique 54
III.4.3.1 Les micro-organismes 55
III.4.3.2 La phytoremédiation 56
III.4.4 Traitements chimiques 57
III.5 Conclusion 58
IV.1Introduction 60
IV.2 Matières et matériels 60
IV.2.1 Matériels non biologiques 60
IV.2.2 Matériels microbiologiques 64
IV.3 Méthode de production de biosurfactant 64
IV.4 Extraction de biosurfactant 66
IV.5 Application environnementale des tensioactifs 66

IV.5.1.1 Partie A : Contamination du sol par les M 70

IV.5.1.2 Partie B : Décontamination du charbon par les tensioactifs 71

V.2.1.2 Partie A : Pollution par les ML 77

V.2.1.3 Partie B : Dépollution par les TA 78

liste des abréviations

Abréviation:	**Signification:**
ABS	Alkylbenzène Sulfonâtes
AbS	Absorbance
APG	Alkyl Poly Glucosides
Bio	Biosurfactant
OE	Unité oxyde d'éthylène
CMC	Concentration Micellaire Critique
CMI	Concentration Minimale Inhibitrice
CU	Cuivre
DAF	Flottation à Air Dissous
EC	Electrocoagulation
ED	Electrodialyse
ED	Electrodéposition
EF	Electroflottation
EF	Electrofiltres
HLB	Balance Hydrophile Lipophile
HPCL	Chlorure d'hexadécyl pyridinium
HT	Haute température
HTAB	Bromure d'hexatriméthyl ammonium
LAS	Alkylbenzène Sulfonâtes Linéaires
M	Métal
ML	Métaux lourds
NF	Nanofiltration

NI	Nickel
NTC	Nanotubes de Carbone
PAM	Polyacrylamide
PFS	Sulfate de Polyferrique
POE	Polyéthylène
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
RO	Osmose Inverse
SDS	Dodécyl Sulfate de Sodium
TA	Tensioactifs
TW 80	Tween80
TW 20	Tween 20
TW 60	Tween 60
UF	Ultrafiltration
Zn	Zinc

liste des nomenclatures

Lecture	Désignation	Unité
	La tension de surface	mN
	L'angle de contact	°
A	Aire	
F	L'énergie libre	N
F	La force exercée sur la balance	N
L	La longueur de la lame	M

N	Composition	
pH	Puissance hydrogénée	
T	Température	K
V	Volume	

liste *des figures*

Figure	Titre de figure	Page
Chapitre I		
Figure I.1	Représentation d'un agent tensioactif (dodécyl sulfate de sodium)	6
Figure I.2	Les différents types de tensioactifs	7
Figure I.3	Exemple de TA anionique (le dodécylsulfate de sodium(SDS)	8
Figure I.4	Exemples d'alkylbenzénesulfates ramifiés (ABS)	9
Figure I.5	Exemples de TA cationiques (le HTAB et le HPCL)	10
Figure I.6	Exemples de TA zwitterioniques (la sulfobétaïne et la carboxybétaïne)	12
Figure I.7	Exemples de TA à base de polyols	13

Figure I.8	Schématisation des forces intermoléculaires s'exerçant au sein d'unliquide et à sa surface	14
Figure I.9	Effet de la montée de l'anneau sur la surface du liquide	15
Figure I.10	Tension superficielle en fonction du Log de la concentration tensioactive	16
Figure I.11	Adsorption de tensioactifs anioniques à l'interface eau-air	16
Figure I.12	Comportement des tensioactifs en milieu aqueux (phénomène demicellisation)	17
Figure I.13	Les différentes sortes de micelles	17
Figure I.14	Schéma d'un dispositif utilisant une lame de Wilhelmy	19
Figure I.15	Diagramme de phase d'un tensioactif soluble dans l'eau	21
Figure I.16	Diagramme de phase d'un système eau-TA non ionique	22
Figure I.17	Schéma de mouillage d'une surface par des gouttes de différentes solutions	23
Chapitre III		
Figure III. 1	Coagulation-floculation.	47
Figure III. 2	Schéma simplifié de la cellule de flottation de type Denver D1 et du principe de flottation.	52
Figure III.3	Schéma représentant la phytoremédiation.	57
Chapitre IV		
Figure IV.1	Formule semi Développée d'une molécule de SDS	61
Figure IV.2	Représentation de la souche isolée	65
Figure IV.3	Spectrophotomètre UV-Visible.	67
Figure IV.4	La représentation de $CuSO_4$.	68
Figure IV.5	La représentation de $NiSO_4$.	69

Figure IV.6	Contamination du sol par $NiSO_4$ et $CuSO_4$.	70
Figure IV.7	Le filtrat obtenu après la contamination.	71
Figure IV.8	La décontamination du sol par les tensioactif	72
Figure IV.9	Le filtrat obtenue après la décontamination par les tensioactifs	73
Chapitre V		
Figure V.1	Courbe d'étalonnage de $NiSO_4$.	75
Figure V.2	Courbe d'étalonnage de $CuSO_4$.	76
Figure V.3	La variation de rendement de récupération de ($NiSO_4$) et de ($CuSO_4$) avec le SDS.	81
Figure V.4	La variation de rendement de récupération de ($NiSO_4$) et de ($CuSO_4$)avec Tween 80.	81
Figure V.5	La variation de rendement de récupération de ($NiSO_4$) et de ($CuSO_4$)avec Tween60	82
Figure V.6	La variation des rendements de ($NiSO_4$) avec Tween20 .	82
Figure V.7	La variation des rendements de ($CuSO_4$) avec biosurfactant	83

liste des tableaux

Tableau	Titre du tableaux	Page
Chapitre I		
Tableau I.1	Applications des tensioactifs en fonction de la valeur HLB	20
Tableau I.2	Tableau récapitulatif des différents types de tensioactifs et leurs applications	27
Chapitre II		
Tableau II.1	Classification périodique des éléments	32

Tableau II.2	Propriétés chimiques du cuivre	39
Tableau II.3	Propriétés chimiques du nickel	41
Chapitre IV		
Tableau IV.1	Propriétés du SDS	61
Tableau IV.2	Propriétés de Tween 80	62
Chapitre V		
Tableau V.1	L'absorbance et la concentration du filtrat à (t=0)	77
Tableau V.2	La variation d'absorbance et de concentration du filtrat de $NiSO_4$	78
Tableau V.3	La variation d'absorbance et de concentration du filtrat de $CuSO_4$.	78
Tableau V.4	La variation d'absorbance et de concentration du filtrat de solution de ($CuSO_4$)après 24 h d'agitation	79
Tableau V.5	La variation d'absorbance et de concentration du filtrat de solution de ($NiSO_4$)après 24 h d'agitation	80

Annexe 1: Segmentation du marché mondiale des TA suivant les débouchés

Annexe 2: La spectrophotométrie UV-Visible

Annexe 3: La méthode pour déterminer les concentration

Annexe 4: La méthode pour déterminer les concentration

Annexe 5: Exemples d'applications des tensioactifs dans le secteure industriel

Introduction générale :

Aujourd'hui, la pollution environnementale causée par divers produits chimiques d'origine industrielle tels que les hydrocarbures, les phénols, les colorants et les métaux lourds, ainsi que les produits agricoles tels que les pesticides et les engrais, est devenue une réalité quotidienne qui préoccupe tous les pays où l'industrie se développe à différents niveaux. Cette pollution affecte pratiquement tous les aspects de la vie naturelle.

De nos jours, la contamination des sols causée par ces activités est devenue un problème préoccupant, en particulier lorsqu'il s'agit de la présence de métaux lourds. Cela se traduit par des conséquences néfastes sur les activités qui dépendent directement ou indirectement de la terre, ainsi que sur la santé humaine et les écosystèmes.

En outre, les métaux lourds rejetés dans l'environnement se distinguent par leur persistance, leur toxicité et leur capacité à s'accumuler dans les écosystèmes naturels. Par conséquent, leur présence dans l'environnement peut avoir des effets néfastes sur de nombreuses espèces vivantes.

Les signes de toxicité se traduisent par des problèmes respiratoires, des troubles gastro-intestinaux tels que des vomissements, des problèmes rénaux, des douleurs abdominales et des diarrhées. Ces dernières années,

Les chercheurs ont exploré diverses techniques pour éliminer les métaux lourds présents dans le sol, notamment l'utilisation de tensioactifs. Ces tensioactifs peuvent être d'origine biologique, tels que les biosurfactants, ou chimique, tels que le Dodécylsulfate de Sodium (SDS) et le Tween 80, Tween20, Tween60.

En conséquence, ces techniques, telles que le traitement par remplacement, l'injection/extraction, l'aspiration, l'électrocinétique, la désorption thermique, etc., englobent une gamme de procédés physico-chimiques, chimiques et biologiques qui conduisent à la dépollution des sols. Cela représente l'une des applications environnementales de ces techniques.

Ainsi, l'objectif de cette étude consiste à évaluer l'efficacité et le pouvoir des tensioactifs, qu'ils soient chimiques ou biologiques, dans la dépollution des sols contaminés par des métaux lourds.

Par conséquent, ce travail est divisé en deux parties principales.

La première partie: se concentre sur la recherche bibliographique, comprenant les chapitres suivants :

- Le premier chapitre : rassemble des données essentielles et donne les caractéristiques pour chaque type des tensioactifs.
- Le deuxième chapitre : qui étudie les métaux lourds comme l'un des types des polluants toxiques présents dans les rejets industriels et rapporte leur impact sur l'environnement.
- Le troisième chapitre : traite les techniques d'élimination des métaux lourds en utilisant les tensioactifs.

Chapitre I

Les tensioactifs

I.1 Introduction

Les tensioactifs sont des molécules intéressantes, caractérisées par leur structure amphiphile qui leur confère des propriétés de surface particulières. Cette caractéristique structurelle les rend utiles dans la formulation de produits de consommation courante tels que les détergents et les cosmétiques,Ils sont également utilisés dans de nombreuses industries telles que le textile, le cuir, la métallurgie et les peintures. Avec la production annuelle de volumes importants et l'évolution vers des comportements respectueux de l'environnement,

En raison de la demande croissante de biodégradabilité, les tensioactifs doivent répondre à des exigences de plus en plus strictes. Dans ce contexte, l'utilisation de ressources naturelles comme matière première offre une alternative prometteuse pour la synthèse de nouveaux composés respectueux de l'environnement.

I.2 Historique

Depuis longtemps, les humains utilisent des agents de surface, également connus sous le nom de tensioactifs. Les premiers tensioactifs utilisés remontent aux civilisations sumérienne et égyptienne, où l'utilisation de sels de métaux alcalins d'acides carboxyliques à longue chaîne, tels que les savons, était répandue. Pendant de nombreux siècles, les tensioactifs ont répondu aux besoins en matière d'hygiène et de propreté. Cependant, avec l'avènement de la société industrielle, de nouveaux agents tensioactifs ont été développés pour répondre aux nouvelles techniques de lavage et aux exigences croissantes en matière d'hygiène. Au départ, la fabrication industrielle des tensioactifs utilisait principalement des matières premières d'origine biologique, telles que les huiles végétales et les graisses animales. Cependant, de nos jours, la production de tensioactifs repose largement sur les dérivés du charbon et du pétrole.

De nos jours, les tensioactifs sont utilisés de manière généralisée à la fois à des fins domestiques et industrielles, en particulier dans les produits détergents. Cependant, après leur utilisation, les tensioactifs peuvent se retrouver dans l'environnement via les rejets industriels ou domestiques. À partir des années soixante, l'attention s'est portée sur la présence des tensioactifs dans l'environnement, en raison des problèmes liés à la formation de mousse et à leur toxicité pour les organismes aquatiques. Depuis lors, de nombreuses

études ont été menées pour évaluer leur concentration, leur comportement dans le milieu naturel et leur toxicité .

I.3 Définition

Les tensioactifs, également connus sous le nom d'agents de surface, sont des molécules synthétiques ou naturelles composées d'une chaîne lipophile (ou hydrophobe) reliée à un groupe hydrophile (ou tête polaire), comme illustré dans la (Figure I.1). Ces molécules, appelées amphiphiles, sont constituées de deux parties ayant des affinités opposées. La présence de cette différence d'affinité au sein d'une même molécule est à l'origine de leurs propriétés d'auto-organisation dans l'eau. Leur structure spécifique leur permet de se concentrer.

- À l'interface entre deux liquides, les tensioactifs se positionnent en fonction de leur caractère amphiphile. Chaque partie de la molécule se dirige vers le liquide avec lequel elle a le plus d'affinité.

- Les interfaces entre les phases liquide-gaz et liquide-solide provoquent une repulsion du liquide envers les groupements qui ont une affinité opposée.

Les substances appelées TA présentent les caractéristiques suivantes:

- Le groupe fonctionnel polarisé, également connu sous le nom de tête polaire, est composé d'atomes hétéroatomiques tels que l'oxygène, le soufre, l'azote ou le phosphate. Ce sont précisément ces hétéroatomes qui entraînent une interaction forte avec les solvants polaires, en particulier l'eau [13].

- Le groupe non polaire, également connu sous le nom de queue apolaire, est généralement une longue chaîne hydrocarbonée aliphatique, soit ramifiée soit linéaire [9], attachée directement au groupe polaire ou via un noyau aromatique. Dans des cas très spécifiques, le groupe non polaire peut contenir des groupes silicones ou des fluorocarbones [13].

Les tensioactifs, ou TA, sont des substances qui réduisent la tension superficielle d'un liquide, la tension interfaciale entre deux liquides ou entre un liquide et un solide [14]. Ils ont également la capacité de disperser les corps gras dans l'eau (propriétés détergentes), de former des mousses, de stabiliser des émulsions et de favoriser le mouillage des surfaces.

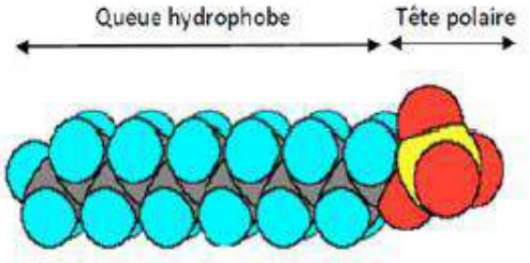


Figure I. 1 . Représentation d'un agent tensioactif (Dodécylsulfate de Sodium) [8]

Les tensioactifs (TA) peuvent être classés en différentes catégories selon leur structure, c'est-à-dire le nombre et la disposition des parties hydrophiles et hydrophobes dans la molécule. La structure la plus courante est celle des tensioactifs monocaténaires, qui comprennent une tête hydrophile et une chaîne hydrophobe. On trouve également des tensioactifs bicaténaires et tricaténaires, qui possèdent plusieurs chaînes hydrophobes greffées sur la même tête hydrophile. De plus, il existe des tensioactifs avec plusieurs têtes, qui peuvent avoir une ou plusieurs chaînes hydrophobes.appelés TA bola-formes ou géminés (Figure I.2). [7]

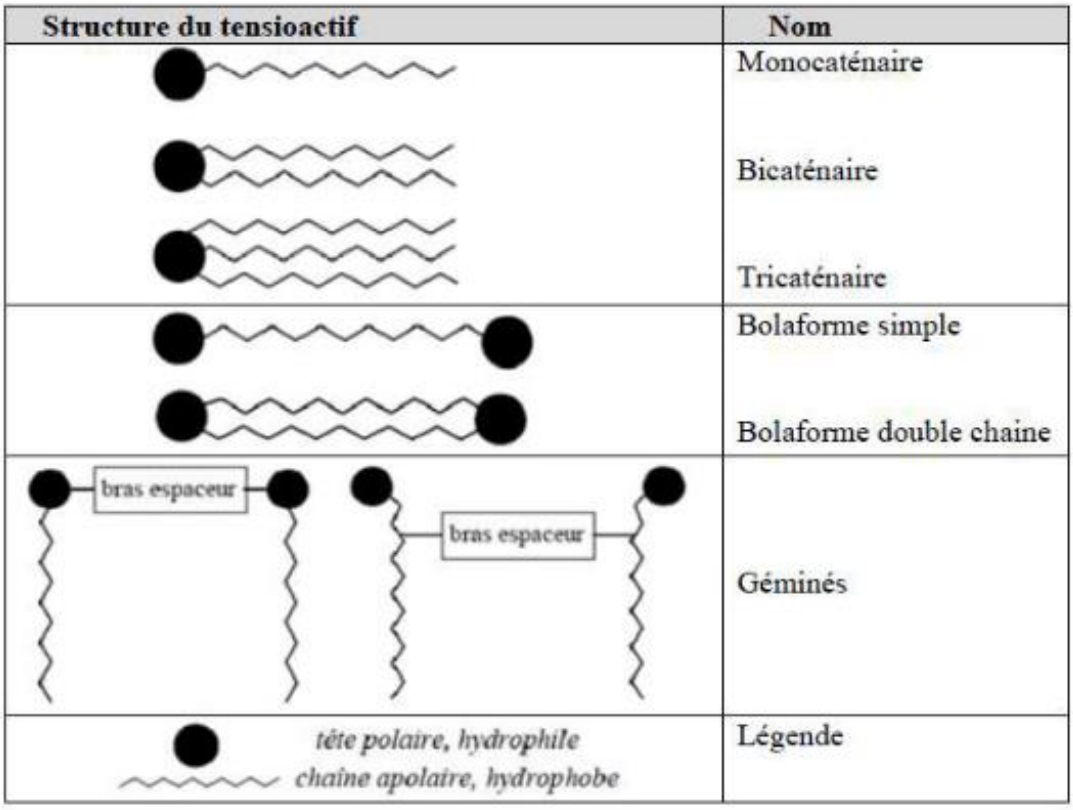


Figure I.2. Les différents types de tensioactifs [7]

I.4 Classification des tensioactifs

Les tensioactifs peuvent être classés selon différentes catégories:

- En fonction de la nature de leur tête polaire, ils peuvent être non ioniques, anioniques, cationiques ou amphotères (voir Tableau I.2).

- En fonction de la longueur de leur partie lipophile, les tensioactifs peuvent être classés comme agents mouillants ($c_8\ c_{10}$)détergents($c_{12}c_{16}$),émulsionnants ou adoucissants.($c_{18}c_{22}$)

- Ils peuvent également être classés en fonction de leur origine, qu'elle soit naturelle ou synthétique.

I.4.1 Classification chimique (TA synthétiques)

.

Les tensioactifs se répartissent généralement en quatre principales catégories : les anioniques, les non-ioniques, les cationiques et les amphotères. Peu importe la nature du groupe hydrophile présent dans la molécule, la partie hydrophobe est généralement constituée d'une chaîne alkyle, également appelée chaîne grasse.

I.4.1.1 Tensioactifs anioniques

Les tensioactifs anioniques ont une longue histoire d'utilisation et sont les agents de surface les plus couramment rencontrés et produits à l'échelle mondiale [9]. On les trouve principalement dans des produits cosmétiques tels que le savon, les shampooings et les gels douche [11]. Ces tensioactifs se caractérisent par une partie hydrophile chargée négativement, qui peut être un groupe carboxylate,Les tensioactifs anioniques sont souvent présents sous forme de sels de métaux alcalins tels que le sodium ou le potassium, ou d'ammonium. Leur partie hydrophobe caractéristique est généralement une chaîne hydrocarbonée en c_{12} àc_{15} linéaire ou ramifiée, contenant entre 12 et 15 atomes de carbone [9]. Ils peuvent être subdivisés en quatre groupes distincts.

- **Les savons**

Les premiers TA anioniques utilisés sont les savons, ce sont les sels d'acides carboxyliques

R-COO^- M^+, résultant de la saponification de triglycérides d'origine végétale (huile de palme, d'olive,etS animale [7].

- **Les sulfates (R−O−so_3^-)**

Après la première guerre mondiale les alkyl-sulfates $R-O-SO_3^-M^+$ et alkyl-éthers sulfates R-(O-CH_2CH_2)n-O-$SO_3^-M^+$ ont été introduits sur le marché, ils proviennent de la sulfatation d'unalcool [7].

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 [7].

La plus connue est le Dodécylsulfate de Sodium (SDS) dérivé du dodécanol ou Laurylsulfate

d'Ammonium [7,14]. (Figure I.2)

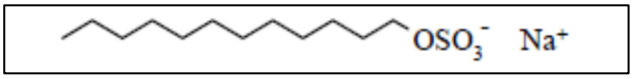


Figure I.3. Exemple de TA anionique (Dodécylsulfate de Sodium (SDS)) [7]

c) Les sulfonâtes (R-O-SO_3^-)

Les arylsulfonates et alkylsulfonates sont caractérisés par leur pouvoir moussant élevé et leur solubilité notable. Leur capacité à mouiller les surfaces augmente avec la température [9]. Ces composés sont dérivés de l'industrie du raffinage du pétrole et sont abordables. Leur chaîne hydrophobe provient des procédés de craquage des hydrocarbures de poids moléculaire élevé, qu'ils soient paraffiniques (n, iso ou cyclo) ou aromatiques [7].

Les alkylbenzènesulfonates (ABS) sont les tensioactifs anioniques les plus couramment utilisés aujourd'hui, et leur radical R peut être linéaire ou ramifié (voir Figure I.3) [9].

- Ils ont remplacé les savons dans le lavage domestique du linge en raison de leur économie et de leurs meilleures propriétés détergentes, même dans une eau dure [7].
- Par la suite, ces tensioactifs ont été abandonnés au profit des alkylbenzènesulfonates linéaires (LAS) dans les années 1950, car ils sont plus biodégradables grâce à leur chaîne linéaire. De plus, ils ne produisent pas de mousses persistantes lorsqu'ils sont éliminés dans les eaux usées, sans compromettre leurs qualités de détergents [7].
- Les LAS ont une longueur de chaîne variable [7]:
  - Les LAS de sodium en $C_9 - C_{12}$- sont utilisés comme agents mouillants.
  - Les LAS en$C_{12} - C_{13}$sont utilisés comme détergents, tant pour la détergence industrielle que dans des milieux organiques.
  - Les LAS en$C_{15} - C_{18}$sont employés comme émulsifiants, par exemple pour l'émulsification de peintures polyvinyliques.

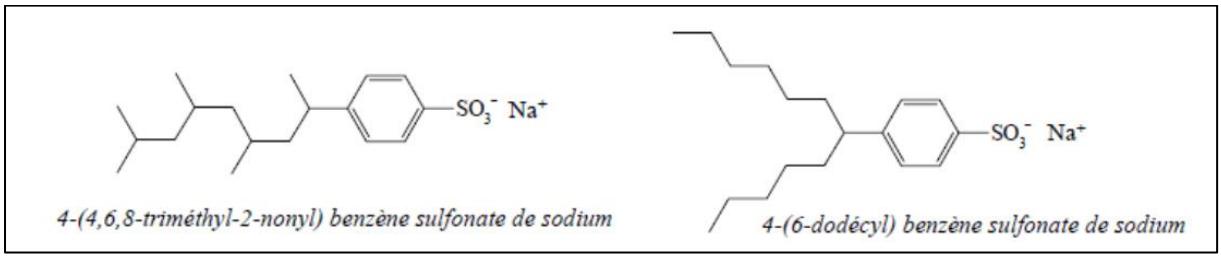


Figure I.4. Exemples d'Alkylbenzénesulfates ramifiés (ABS) [7]

d) Les tensioactifs anioniques basés sur le phosphore

Les alkylphosphates (R-O-SO_3^{-2} les esters d'acide alkylphosphorique (R-O-PO_2 HO-R') et les alkylpolyétherphosphates (R-(O$CH_2\,CH_2$)n -O -PO_3^{-2})forment un groupe de tensioactifs auxpropriétés détergentes modérées mais utilisés dans certaines préparations spécialisées en présencede forte alcalinité et de concentration importante en électrolytes [9]

.

I.4.1.2 Les tensioactifs cationiques

Les tensioactifs cationiques se distinguent par leur partie hydrophile chargée positivement. Leur forme la plus courante est celle des sels d'ammonium quaternaires triméthylés ou des sels de pyridinium [13], car ils sont moins sensibles aux variations de pH (voir Figure I.4) [18].

Sur le plan industriel, ces tensioactifs sont produits à partir d'acides gras. Des transformations sont effectuées sur ces acides gras pour obtenir un composé d'ammonium en passant par des étapes telles que la formation d'amides et de nitriles.

La fabrication de cette famille de tensioactifs implique de nombreuses réactions chimiques, ce qui entraîne un coût de production considérablement plus élevé [11].

Ils ont cependant des propriétés bactéricides intéressantes. Leurs propriétés démêlantes fontqu'ils entrent dans la formulation de nombreux après-shampooings [15].

Ils sont principalement utilisés pour leurs propriétés fongicides et bactéricides irréversiblesque leur confère leur caractère nitré, ainsi que dans certaines préparations nettoyantesacides, antiseptiques et adoucissantes. [9,18]

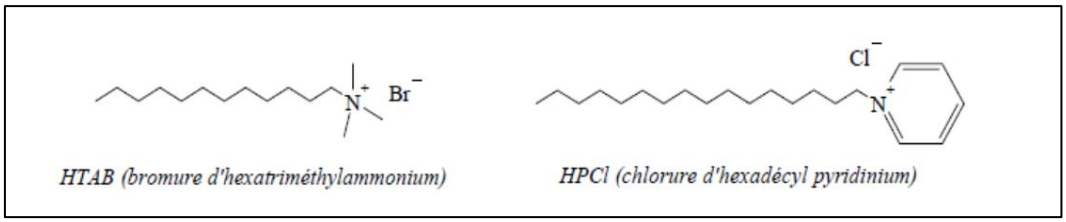


Figure I.5. Exemples de TA cationiques (le HTAB et le HPCL) [7]

I.4.1.3 Les tensioactifs non ioniques

Les tensioactifs non ioniques ne portent pas de charge nette et ne produisent aucun ion en solution aqueuse. Leur caractère hydrophile provient de la présence de groupements polaires tels que l'éther, l'alcool, le carbonyle ou l'amine dans leur structure moléculaire. Ces groupements polaires sont le plus souvent des diols, principalement dérivés de l'éthylène glycol ou du propylène glycol, ou des polyols tels que le glycérol, le sorbitol, les mono- et polysaccharides [14, 19].

Quant à leur caractère hydrophobe, il est généralement assuré par un radical alkyl ou alkylbenzène. Dans certains cas où une faible toxicité est requise, une structure d'origine naturelle telle qu'un acide gras peut également être utilisée [20].

Les tensioactifs non ioniques se distinguent par leur faible sensibilité à la dureté de l'eau et au pH, ainsi que par une faible CMC (concentration micellaire critique), ce qui leur confère une efficacité satisfaisante même à basse température dans des milieux neutres ou faiblement alcalin [9]. (c.à.d.au-dessus de leur point trouble, leur solubilité décline fortement).Cependant, ils sont généralement compatibles avec les TA des autres classes [19].

Les TA non ioniques sont principalement :

1-Les dérivés éthoxylés

90 % des TA non ioniques proviennent de l'addition de moléculesd'oxyde d'éthylène C_2H_4O sur un composé tel qu'un alcool ou un phénol [14]. C.à.d. lespolyéthylènes (POE) « notés R12POE6 », issus de la polymérisation d'unités oxydes d'éthylène surdes alcools gras[7].

2-Des esters de polyols

Ester de sorbitan, de glycérol, de polyglycérol, de sucre [14,16].

3-Des éthers de polyol

Ethers de glucose qui sont des glucosides obtenus par condensation d'un alcool gras avec le glucose [14].

4-Des alkylpolyglucosides(APG)

Obtenus à partir d'un carbohydrate (tel que le glucose) et d'unalcool gras (ROH) [14].

5-Des alcanolamines

I.4.1.4 Les tensioactifs zwitterioniques ou amphotères

Les tensioactifs zwitterioniques, également appelés amphotères, tels que les aminoacides, les bétaïnes ou les phospholipides [21], contiennent à la fois des groupements acides et basiques [14]. Ils possèdent à la fois une charge positive et une charge négative sur leur partie hydrophile (voir Figure I.5).

Ce type de tensioactif peut facilement se comporter comme un cationique ou un anionique en fonction du pH de la solution dans laquelle il est dissous [7].

- Les TA non ioniques présentent un caractère moins agressif que les TA anioniques [14] et sont peu sensibles à la dureté ou à la force ionique de la solution de nettoyage [9].
- Ils réduisent le potentiel d'irritation du détergent et améliorent l'efficacité des autres TA présents dans la solution [9].
- Ils sont utilisés dans de nombreux produits tels que les shampoings doux, les produits pour les peaux sensibles, les démaquillants pour les yeux, les lotions et les gels dermatologiques [15].
- Ils peuvent agir à la fois comme agents détergents (comme les TA anioniques) et bactéricides (comme les TA cationiques) [18].

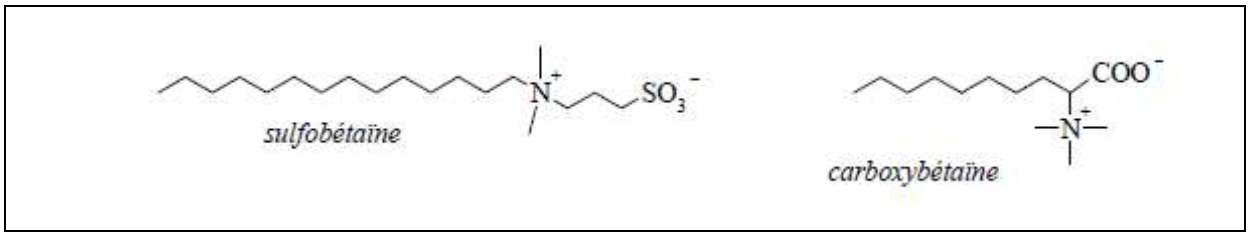


Figure I.6. Exemples de TA zwitterioniques (la sulfobétaïne et la carboxybétaïne) [7]

I.4.2 Les tensioactifs naturels (biosurfactants)

Les biosurfactants, également appelés tensioactifs microbiens, sont des composés produits par diverses espèces bactériennes et fongiques, soit de manière extracellulaire, soit au sein de leur membrane cellulaire. Ils se distinguent par leur capacité unique à réduire la tension superficielle et interfaciale des liquides [22]. La majorité des biosurfactants sont de nature anionique ou neutre [23].

Les biosurfactants sont des composés amphiphiles qui possèdent à la fois des parties hydrophiles et hydrophobes. Ils agissent comme des agents entre des fluides de polarités différentes, tels que l'huile et l'eau, ainsi que l'eau et l'huile. Cela leur permet d'interagir avec des substrats hydrophobes, ce qui entraîne une réduction de la tension superficielle, une augmentation de la surface de contact des composés insolubles tels que les hydrocarbures, ainsi qu'une amélioration de leur mobilité, biodisponibilité et biodégradation.

- Le groupement lipophile peut être constitué d'une protéine ou d'un peptide contenant un pourcentage élevé de chaînes latérales hydrophobes, ou bien d'une chaîne hydrocarbonée issue d'un acide gras comprenant entre 10 et 18 atomes de carbone. Cependant, il a été signalé que des acides gras de poids moléculaire plus élevé sont également possibles [25].
- Le groupement hydrophile peut être composé d'un ester, d'un groupe hydroxy, d'un phosphate, d'un groupe carboxylate ou d'un sucre [26].

Les tensioactifs (TA) trouvent diverses applications dans des domaines tels que l'agriculture, l'industrie pétrolière, la récupération assistée du pétrole par des microorganismes, les sciences biomédicales, les cosmétiques, la transformation alimentaire et l'industrie pharmaceutique [22].

Les principaux TA naturels disponibles sur le marché sont soit dérivés de polyols tels que les alkylpolyglucosides (APG), les sucroesters et les alkylglucamides (voir Figure I.6), soit dérivés d'acides aminés. Les TA dérivés de polyol sont non ioniques, tandis que les dérivés d'acides aminés peuvent être ioniques [16].

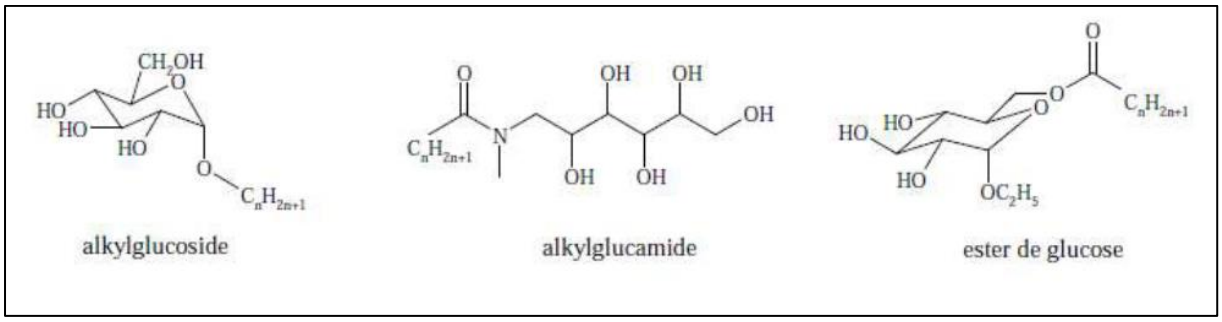


Figure I.7. Exemples de TA à base de polyols [8]

I.4.2.1 Classification

Les classes principales de biosurfactants comprennent deux catégories [22,27]:

- Les tensioactifs à faible poids moléculaire, qui comprennent les glycolipides, les lipopeptides et les phospholipides.
- Les tensioactifs à poids moléculaire élevé, tels que les tensioactifs polymères et les particules, tels que les hétéropolysaccharides polyanioniques qui contiennent à la fois des polysaccharides et des protéines.

I.4.2.2 Avantage

Les biosurfactants présentent plusieurs avantages par rapport aux tensioactifs chimiques. Leurs avantages incluent leur biodégradabilité en raison de leur structure chimique simple, leur respect de l'environnement, leur faible toxicité, ce qui les rend utilisables dans l'industrie cosmétique, pharmaceutique et alimentaire. De plus, ils offrent une sélectivité élevée grâce à la présence de groupes fonctionnels spécifiques, ce qui leur permet de détoxifier des polluants spécifiques avec une grande spécificité. Ils sont également actifs dans des conditions de températures extrêmes, de pH et de salinité [27,28].

I.5 Propriétés des tensioactifs

Les propriétés fondamentales des tensioactifs qui permettent de comprendre les phénomènes observés et qui déterminent leurs domaines d'application sont les suivantes [21]:

- L'adsorption aux interfaces, qui entraîne une diminution des tensions interfaciales. Cette propriété est responsable des phénomènes de mouillage, de dispersion, de détergence et d'émulsification.
- L’auto-association en solution (ex: micellisation) qui gouverne les propriétés de solubilisation et de micro-emulsification.

I.5.1 La tension de surface ou tension superficielle

L'adsorption aux interfaces est un phénomène résultant des forces intermoléculaires qui agissent sur les molécules à la surface, telles que les liaisons hydrogène, les forces de

Van der Waals ou les interactions dipôle-dipôle. Ces forces sont également présentes à l'intérieur du liquide (voir Figure I.7) [7].

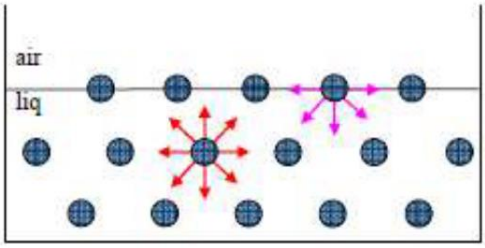
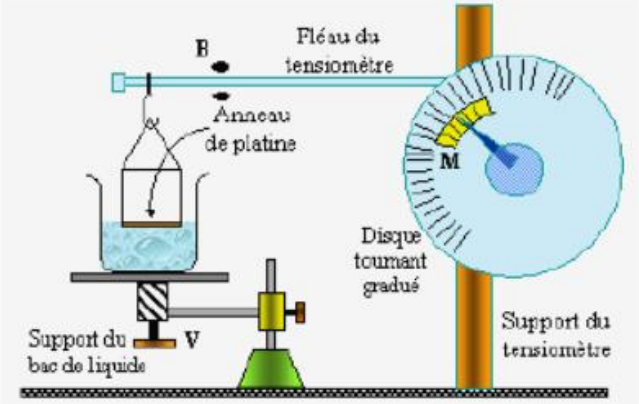


Figure I.8. Schématisation des forces intermoléculaires s'exerçant au sein d'un liquide et à sa surface [7]

Les forces intermoléculaires, qui sont équivalentes dans toutes les directions, maintiennent des distances bien définies entre les molécules, permettant ainsi à celles-ci de se déplacer librement à l'intérieur du liquide [7]. Dans cette configuration, la somme des forces attractives est nulle [21].

Cependant, à la surface du liquide, les molécules subissent une force dirigée vers l'intérieur du liquide [7], car les forces d'attraction provenant des molécules d'air sont négligeables [21].

Différentes méthodes expérimentales permettent de mesurer la tension superficielle. Parmi ces méthodes, on peut citer la lame de Wilhelmy qui mesure la force de mouillage exercée sur la lame, l'anneau de Du Noüy qui mesure la force de mouillage exercée sur l'anneau (voir Figure I.8), le tube de Jurin qui mesure la capillarité dans un tube, la goutte pendante qui mesure la géométrie de la goutte à l'aide de techniques optiques, et la goutte tournante qui mesure le diamètre d'une gouttelette dans une phase lourde lorsque les deux effectuent une rotation [11].



B : butées du fléau ; V : vis sans fin permettant le déplacement vertical de l'échantillon
M : système de vernier pour une lecture fine de la tension.

Figure I.9. Effet de la montée de l'anneau sur la surface du liquide [11]

I.5.2 Adsorption aux interfaces

Les molécules de TA ont une propension à se regrouper aux interfaces et à s'aligner de manière à favoriser les interactions attractives entre leur partie hydrophile et l'eau, ainsi que leur partie lipophile et la phase lipophile. Ce processus d'adsorption du TA entraîne une diminution de la tension superficielle ou de la tension interfaciale jusqu'à ce que l'interface atteigne un état de saturation, comme illustré dans la Figure I.9 [21].

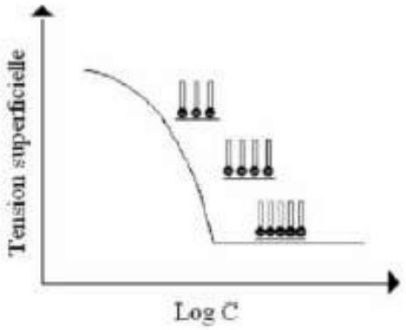


Figure I.10. Tension superficielle en fonction du Log de la concentration tensioactive [21]

L'adsorption des TA à l'interface est influencée par les interactions qui se produisent entre eux (voir Figure I.10). Les TA ioniques se repoussent mutuellement, ce qui limite leur proximité à l'interface. En revanche, les molécules de TA non ioniques ont tendance à s'adsorber plus étroitement les unes aux autres que les molécules de TA ioniques.

Les molécules de TA non ioniques s'adsorbent plus rapprochées les unes des autres que les molécules de TA ioniques en raison de l'absence de répulsions électriques. Cependant, la conformation des molécules de TA non ioniques est restreinte en raison de l'hydratation qui se produit autour de leur tête polaire [21].

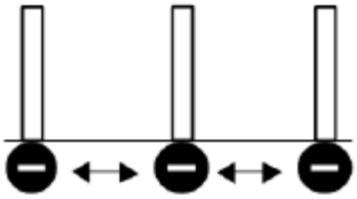


Figure I.11. Adsorption de tensioactifs anioniques à l'interface eau-air [21]

I.5.3 Micellisation

La plupart des propriétés tensioactives peuvent être qualitativement expliquées par la nature amphiphile des molécules [21]. Cependant, il existe une propriété qui ne peut être expliquée simplement à ce stade, à savoir la capacité des liquides tels que l'eau ou l'huile à solubiliser et transporter des quantités importantes de molécules amphiphiles. Cette solubilité des molécules amphiphiles peut uniquement être comprise par la formation de petits agrégats en solution appelés micelles [21] (voir Figure I.11).

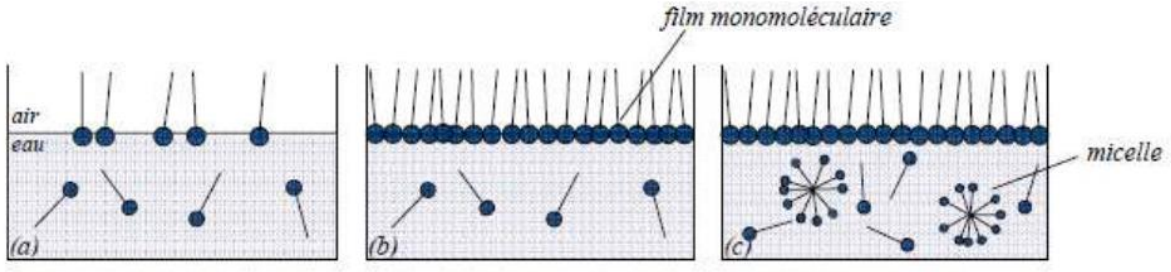


Figure I.12. Comportement des tensioactifs en milieu aqueux (phénomène de micellisation) [7]

Les micelles sont de petites agrégations de TA dans un liquide, mesurant généralement entre 1 nm et 10 nm [7]. Elles adoptent généralement une forme sphérique, mais peuvent aussi être ellipsoïdales ou cylindriques, permettant à leurs chaînes hydrocarbonées de se protéger de l'eau tout en maintenant leurs groupes polaires à la surface de l'assemblage,

immergés dans l'eau (voir Figure I.12). On peut les envisager comme de petits fragments d'interface enroulés sur eux-mêmes [21].

Lorsque la concentration de molécules amphiphiles dans une solution (dans l'eau ou dans l'huile) dépasse un seuil spécifique appelé concentration micellaire critique (CMC), on observe la formation de micelles. Au-delà de la CMC, l'association des molécules amphiphiles entraîne des changements significatifs dans le comportement des solutions [21]. Il existe deux types de micelles [7]:

On distingue deux types de micelles :

- Les micelles "directes" dans lesquelles les têtes polaires des molécules amphiphiles sont orientées vers l'extérieur, en contact avec la solution aqueuse (voir Figure I.12a).
- -Les micelles "inverses" où les têtes polaires sont dirigées vers le cœur hydrophile, tandis que les chaînes hydrophobes se trouvent en contact avec la phase lipidique ou grasse (voir Figure I.12b).

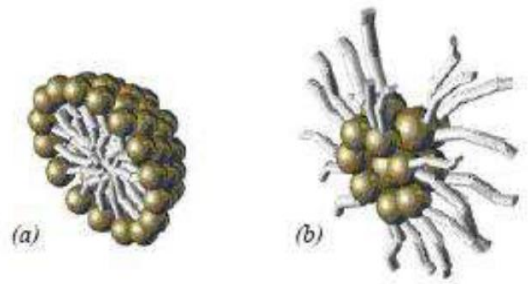


Figure I.13. Les différentes sortes de micelles [7].

I.5.4 Concentration Micellaire Critique (CMC)

La concentration micellaire critique (CMC) est une propriété physique qui mesure le potentiel tensioactif d'un composé. Elle peut être déterminée par diverses méthodes [7]. La valeur de la CMC dépend de la nature chimique du tensioactif, notamment de la longueur de sa chaîne lipophile et de la nature de sa tête polaire. De plus, des facteurs externes tels que la concentration en électrolytes ou la température peuvent également influencer la CMC [21].

I.5.4.1 Détermination de la CMC

La micellisation peut être surveillée de diverses manières, ce qui permet de déterminer la CMC. La méthode expérimentale la plus couramment utilisée est la tensiométrie, qui enregistre la diminution de la tension de surface en fonction de concentrations croissantes du tensioactif, jusqu'à atteindre une limite où la tension de surface ne diminue plus [29]. La concentration du tensioactif à laquelle on observe cette cassure correspond à la valeur de la CMC [19].

Expérimentalement, cette méthode repose sur la mesure de la force exercée par un liquide ou une solution sur une lame (méthode de Wilhelmy) ou un anneau (méthode de Lecomte du Noüy). La force mesurée est proportionnelle à la tension de surface (γ) selon l'équation de Wilhelmy (Eqt I.1) illustrée dans la Figure I.13 [19].

- F est la force exercée sur la balance
- L est la longueur de la lame
- Ɵ est l'angle de contact.

D'autres techniques peuvent aussi être utilisées comme la conductimétrie [30] pour les TA chargés, la spectrofluorométrie [31, 32], la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) et la spectroscopie d'absorption UV-visible [33].

$$\gamma = \frac{F}{L.coscos\ \theta} \text{(Eqt.1)}$$

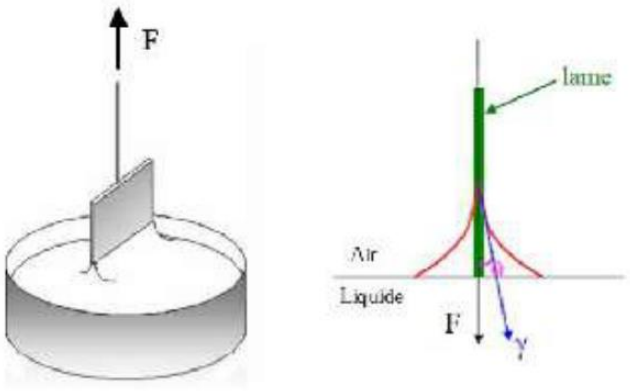


Figure I.14. Schéma d'un dispositif utilisant une lame de Wilhelmy [7]

I.5.4.2 Les facteurs influançants la CMC

.Les facteurs intrinsèques, tels que la nature des deux entités du composé amphiphile et la nature du contre-ion, sont directement liés à la structure du tensioactif. Les facteurs extrinsèques, quant à eux, sont liés à l'environnement [19]. Parmi ces facteurs extrinsèques, on trouve :

- La nature des deux entités du composé amphiphile.
- La nature du contre-ion.
- Les additifs.
- Le pH.
- -La température : En général, l'augmentation de la température entraîne une diminution de la CMC jusqu'à un minimum, puis une augmentation ultérieure [34,35].
- Le solvant.
- Efficacité et performance.

Ces facteurs peuvent influencer la formation des micelles, la stabilité des interfaces et les propriétés tensioactives des composés amphiphiles.

I.5.5 La Balance Hydrophile-Lipophile (HLB)

La polarité globale d'un TA peut aussi être définie par sa Balannce Hydrophile Lipophile (HLB).LeHLB est une valeur empirique qui permet de définir le caractére lipophile ou hydrophile d'unsurfactif et donc en déduire des propriétés fonctionnelles . L'échelle de HLB s'étend de « 0 à 20 ».(Tableau I.2) avec les valeurs basses associées à la lipophilie et les valeurs hautes associées àl'hydrophilie . La mesure du HLB peut se faire de deux maniéres . La méthode expérimentale pourles émulsionnants est pricipalement basée sur les tests d'émulsification [36] avec des huiles choisiesdont le HLB est connu .D'autres méthodes expérimentales comme le RMN [37] et la CPG [38]peuvent être utilisées [19].

Tableau I.1. Applications des tensioactifs en fonction de la valeur HLB [11]

Comportement après l'addition dans l'eau	Valeurs de HLB	Applications
Totalement insoluble	1.5-3	Anti-moussant
Faiblement hydrodispersable	3-6	Emulsion eau dans huile
Dispersion laiteuse si agitation vigoureuse	7-9	Mouillage , moussant
Dispersion laiteuse stable	8-13	Emulsion huile dans eau
Dispersion translucide	13-15	Détergence
Solution limpide	15-18	Solubilisation

I.5.6 Solubilité

En ce qui concerne la variation de la solubilité des TA dans l'eau avec la température, deux cas particuliers doivent être mentionnés [21]:

a) Point de Krafft

La solubilité des tensioactifs ioniques dans l'eau augmente rapidement à partir d'une température spécifique connue sous le nom de **point de Krafft** ou température critique de micellisation. La connaissance de ce point de Krafft est souvent essentielle et dans la plupart des applications, il est nécessaire de sélectionner un tensioactif dont le point de Krafft est inférieur à la température d'utilisation [21].

En ce qui concerne les tensioactifs ioniques, une fois que la température atteint une certaine valeur, la courbe de solubilité connaît une augmentation quasi-exponentielle, et c'est seulement à partir de ce point, appelé point de Krafft, que le processus de micellisation est initié. Le point de Krafft correspond à l'intersection de la courbe de solubilité et de la courbe de concentration micellaire critique (CMC) [21].

En dessous du point de Krafft et à faible concentration de tensioactif, on peut obtenir des solutions de monomères. À des concentrations plus élevées, le tensioactif précipite sous forme de cristaux hydratés, ce qui empêche la formation de micelles. Au-dessus du point de Krafft et à une faible concentration de tensioactif, on peut également trouver des solutions de monomères. Cependant, à des concentrations plus élevées, la formation de micelles se produit, comme illustré dans la Figure I.14 [21].

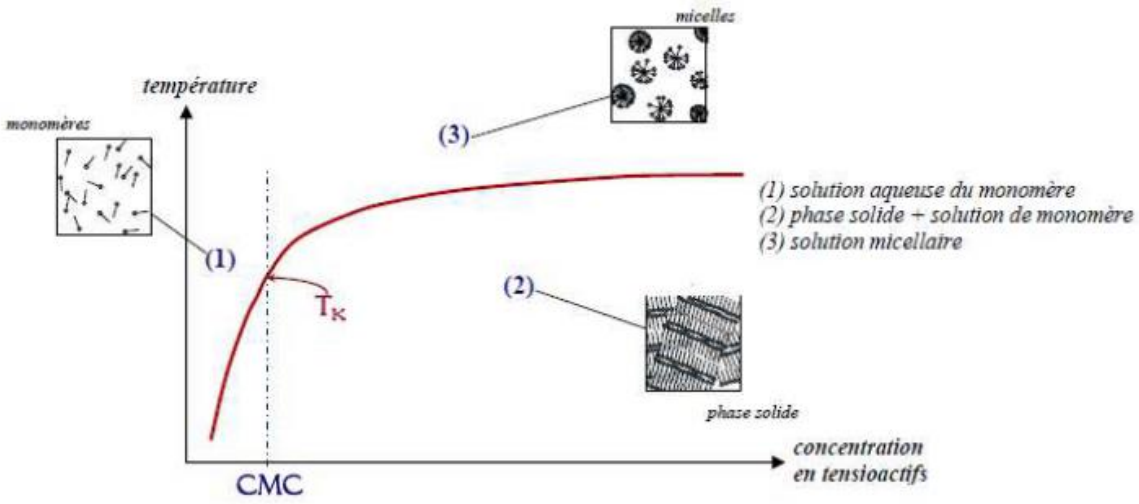


Figure I.15. Diagramme de phase d'un tensioactif soluble dans l'eau [7]

b) Point de trouble

Lorsque la température augmente, la solubilité dans l'eau des tensioactifs non ioniques polyéthoxylés diminue. La température à laquelle une solution contenant une concentration donnée de tensioactif polyéthoxylé se sépare en deux phases distinctes est appelée point de trouble [21]. La valeur du point de trouble augmente avec le nombre de motifs éthoxylés. En général, les tensioactifs non ioniques polyéthoxylés atteignent leur activité de surface maximale aux environs du point de trouble [21].

Le point de trouble représente la température minimale à partir de laquelle les solutions micellaires se séparent en deux phases distinctes, comme illustré dans la Figure I.15. Les molécules de tensioactif s'associent pour former une phase concentrée en tensioactif appelée "coacervat" (du latin "co-acervo", signifiant "s'entasser les uns sur les autres"), en équilibre avec une autre phase aqueuse à faible concentration en tensioactif, appelée "phase diluée", où la concentration est proche de la CMC (concentration micellaire critique). En général, à mesure que le nombre de motifs oxyde d'éthylène liés à la chaîne hydrophobe augmente, le point de trouble du composé non ionique augmente. De même, dans une série donnée, plus le nombre de carbones dans la chaîne hydrophobe est élevé, plus le point de trouble diminue (par exemple, dans le cas des alcools gras éthoxylés) [21].

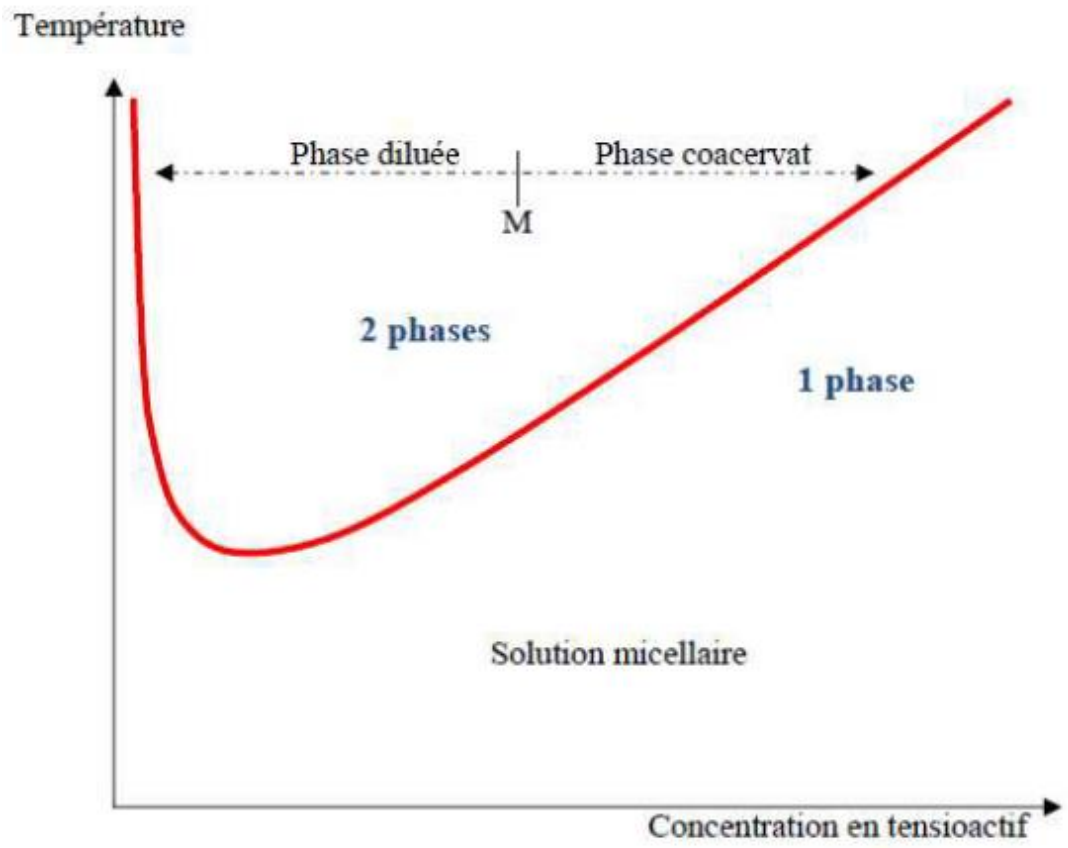


Figure I.16. Diagramme de phase d'un système eau-TA non ionique [8]

I.5.7 Les propriétés fonctionnelles

I.5.7.1 Pouvoir moussant

Une mousse est un gaz dispersé dans un liquide ou un solide. Il y a très peu de matière solide ouliquide dans une mousse et beaucoup de gaz, c'est ce qui lui confère une faible densité [19].Elle estproduite par agitation mécanique, frottement, bullage ou écoulement [39]. La vie de la moussecomprend trois étapes [19] :

- L'étape initiale (formation).
- L'étape intermédiaire (le drainage et le mûrissement).
- L'étape finale (la rupture du film)

I.5.7.2 Pouvoirs mouillant

Le pouvoir mouillant se réfère à la capacité d'une solution à se propager et à former une interface solide-liquide lorsque deux phases, une solide et une liquide, entrent en contact. Le mouillage est le phénomène par lequel le liquide remplace l'air à la surface du

solide. Plus l'angle de contact entre le liquide (solution) et la surface solide est faible, plus le liquide mouille la surface (par exemple, le coton). Cet angle de contact θ est utilisé pour définir le type de mouillage, comme illustré dans la Figure I.16 [19].

- Θ=180°, le solide adhère simplement au liquide (mouillage nul).
- Θ<90°, le solide est immergé par le liquide.
- Θ<1°, il y a submersion (mouillage presque parfait).

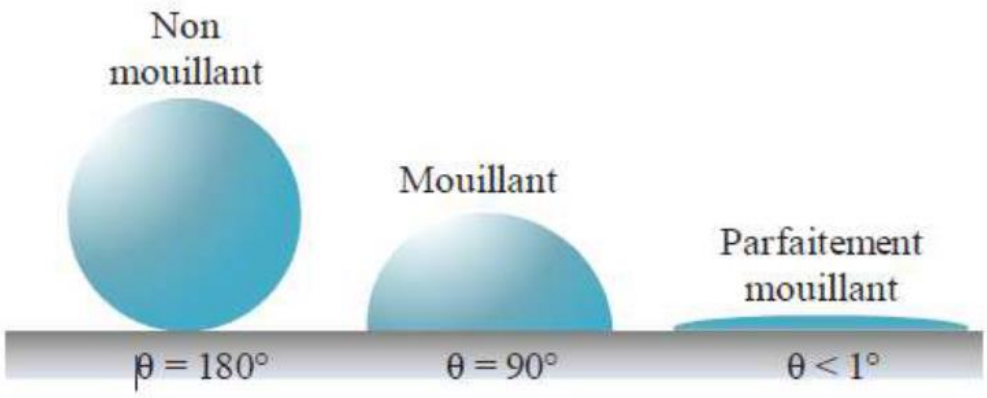


Figure I.17. Schéma de mouillage d'une surface par des gouttes de différentes solutions [19]

I.5.7.3 Pouvoir détergent

Les détergents sont des tensioactifs qui sont efficaces pour éliminer les saletés présentes sur une surface solide. Leur capacité de nettoyage provient principalement de leur aptitude à solubiliser et disperser les contaminants. Les détergents ont généralement des valeurs de HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance) comprises entre 13 et 15 [14].

I.5.7.4 Pouvoir solubilisant

À des concentrations très faibles, les tensioactifs se dissolvent véritablement dans une phase aqueuse. Lorsque leur concentration dépasse un certain seuil appelé concentration micellaire critique (CMC), les molécules tensioactives s'assemblent pour former des micelles. C'est grâce à ce mécanisme que certains tensioactifs permettent de solubiliser des substances normalement insolubles dans le solvant, en les incorporant dans les micelles. Les agents de solubilisation ont généralement une valeur de HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance) comprise entre 18 et 20 [14].

I.5.7.5 Pouvoir dispersant

Ils permettent de créer une dispersion en prévenant la floculation des particules [14].

I.5.7.6 Pouvoir émulsifiant

Ils favorisent la formation d'une émulsion entre deux liquides qui ne sont pas miscibles entre eux [14].

I.5.7.7 Pouvoir antimicrobien

L'utilisation potentielle des tensioactifs en tant qu'agents antimicrobiens est particulièrement intéressante. Certains tensioactifs à base d'acides aminés présentent une activité antimicrobienne.

- Les dérivés d'acylaminimides, par exemple, montrent une activité antimicrobienne qui dépend de la longueur de la chaîne lipophile. L'activité maximale est obtenue avec des chaînes de $c_{14}c_{16}$.
- Les acides α-aminé-β-alkoxypropioniques présentent une activité antimicrobienne qui est liée à leur concentration micellaire critique (CMC) [16].

Plusieurs études ont été réalisées sur les propriétés antimicrobiennes des tensioactifs N^{α}_ acylaminés, N^{α}acylarginines et les $N^{\propto}$_-lauroyllysines, ont été menées. Pour cela, leur concentration minimale inhibitrice (CMI) a été mesurée sur plusieurs bactéries [16].

La CMI (Concentration Minimale Inhibitrice) est définie comme la plus petite concentration d'un tensioactif qui inhibe complètement la croissance visible d'une souche bactérienne après 18 heures d'incubation à 37°C. Cette valeur est indicative de l'effet bactériostatique d'un agent antibiotique. Les composés en question présentent toujours des CMI supérieures à 200 µg/ml, ce qui les rend considérés comme inactifs [16].

I.6 Domaines d'application des tensioactifs

Les tensioactifs trouvent de nombreuses applications dans différents domaines. Ils peuvent être utilisés comme matière première de base dans la formulation de produits tels que les détergents, les cosmétiques et d'autres produits. Ils peuvent également être utilisés comme agents auxiliaires dans les procédés de fabrication de diverses industries, telles que l'industrie textile, des métaux, du cuir, du pétrole, etc. [17] (Annexe 1).

I.6.1 Le secteur de la détergence

Les tensioactifs sont des composants essentiels de toutes les formulations de détergents, représentant en moyenne 20% de leur composition. Les tensioactifs sont adaptés à l'usage et à l'apparence souhaitée du détergent, qu'il soit sous forme de poudre ou de liquide[17].

Il convient de faire une distinction entre la détergence domestique et la détergence professionnelle. Cette dernière concerne spécifiquement les industries et les institutions telles que les écoles, les hôpitaux, etc.L'industrie agroalimentaire, qui accorde une grande importance à l'hygiène et à la désinfection, constitue le marché le plus important pour les tensioactifs. La détergence domestique englobe plusieurs catégories de produits, tels que les lessives, les adoucissants, les produits de vaisselle et les produits d'entretien. Le secteur des lessives est le principal consommateur de tensioactifs, représentant plus de 50 % du marché total [17].

I.6.2 Le secteur de la cosmétique

Il y a deux domaines d'application distincts : la cosmétique rincée et la cosmétique blanche. La cosmétique rincée regroupe les produits d'hygiène lavants tels que les shampooings, les gels douche et les dentifrices. Dans ce domaine, la propriété détergente des tensioactifs est recherchée. La cosmétique blanche concerne les produits de beauté en général, tels que les crèmes, les lotions, les maquillages et autres produits de soins. Les tensioactifs sont principalement utilisés pour créer des émulsions, et leur pouvoir adoucissant est également largement sollicité [17].

I.6.3 Le secteur environnemental

I.6.3.1 Usages industriels et agricoles

Les tensioactifs sont utilisés dans de nombreux secteurs tels que l'industrie des additifs alimentaires, des céramiques, du cuir, des matières plastiques, de la métallurgie, de l'industrie minière, du papier, des peintures, de l'industrie pétrolière, de l'industrie routière et de l'industrie textile. Les produits phytosanitaires et les engrais sont également de gros consommateurs de tensioactifs. Ces différents secteurs sont répertoriés dans l'Annexe 2 [17].

I.6.3.2 Industrie pétrolière

L'industrie pétrolière fait largement appel à divers agents de surface, qu'ils soient anioniques, non ioniques ou cationiques, tout au long de ses opérations, du forage au raffinage [17]. Les biosurfactants, en particulier, ont été largement utilisés dans l'exploration

du pétrole lourd, offrant des avantages par rapport aux surfactants synthétiques tout au long de la chaîne de traitement du pétrole, notamment pour l'extraction, le transport et le stockage.Les tensioactifs sont employés dans diverses applications de l'industrie pétrolière, telles que l'amélioration de la récupération microbienne du pétrole, le nettoyage des navires contaminés et la facilitation du transport du pétrole brut lourd par pipeline [40, 41]. Le tableau I.2 présente une liste d'applications de biotensioactifs dans l'industrie pétrolière [40].

I.6.4 Le secteur pharmaceutique

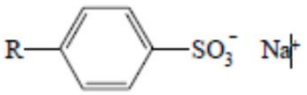
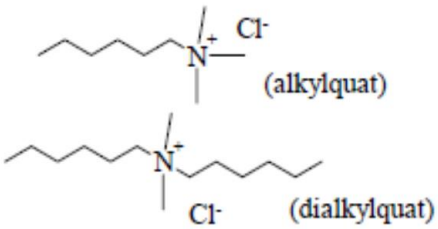
Les tensioactifs sont utilisés dans l'industrie pharmaceutique en tant qu'agents thérapeutiques dotés d'activités antibactériennes, antifongiques et antivirales, dans le but de lutter contre diverses maladies infectieuses [42].

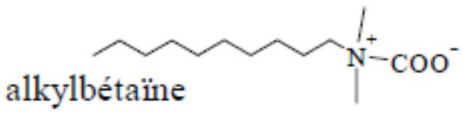
I.6.5 Le secteur de haute technologie

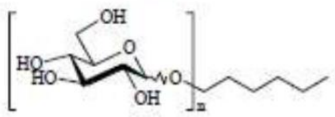
Les tensioactifs sont utilisés dans des secteurs de haute technologie tels que l'impression électronique, l'enregistrement magnétique, la micro-électronique, ainsi que dans le domaine des nanotechnologies, notamment pour la fabrication de nanoparticules d'argent, de tiges de NiO_7etc. [42].

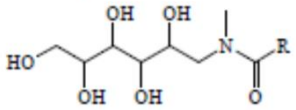
L’auto-association en solution (ex: micellisation) qui gouverne les propriétés de solubilisation et de micro-emulsification.L’auto-association en solution (ex: micellisation) qui gouverne les propriétés desolubilisation et de micro-emulsification.L’auto-association en solution (ex: micellisation) qui gouverne les propriétés desolubilisation et de microemulsification.

Tableau I.2. Tableau récapitulatif des différents types de tensioactifs et leurs applications[7].

	Famille de TA	Principaux caractères	Utilisation
Anionique	Savons R-COO⁻ Na⁺	- les plus courants - peu onéreux - n'irritent pas la peau -bonne biodégradabilité	Détergent
	alkylsulfates R-O-SO_3^- Na⁺		agent moussant (shampooing, dentifrice), humectant et détergent(liquidevaisselle
	Alkylbenzènesulfonâteslinéaires(LAS) 		agent émulsifiant, dispersant et détergent
Cationique	ammonium quaternaire 	charge positive qui leur permet de s'adsorber sur des substrats chargés négativement	agent antistatique et adoucissant (produits de rinçage linge et cheveux) bactéricide (désinfectants chirurgicaux, antiseptiques)

Zwitterioniques	 alkylsulfobétaïne dérivés d'acides aminés	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-($OCH_2\ CH_2)_n$-OH) Alkylphénolséthoxylés	peu biodégradables	détergent (6 à 10 OE) dispersant, humectant et émulsifiant (liquide vaisselle etlinge) (n >10 OE)
	alkylpolyglycosides (APG) 	- très bas niveau de Toxicité - pas sensible au pH	($c_8\ c_{10}$): agent moussant dans l'agrochimie. ($c_{12}c_{16}$) : Co-tensioactif en

		- non irritant - bonne synergie avec les autres tensioactifs	détergence soins corporels
	alkylglucamides 		formulation pour shampooing et gel douche
	esters de glycérol esters d'hexitols		agent émulsifiant dans l'industrie alimentaire, pharmaceutique et cosmétique

I.7 Conclusion

En conclusion, les tensioactifs synthétiques sont largement utilisés dans des industries telles que l'alimentaire, la pharmaceutique, la cosmétique, le pétrole, etc. Cependant, grâce à leurs avantages tels que la biodégradabilité, la non-toxicité et la production à partir de ressources renouvelables, les bio surfactants ont le potentiel de remplacer les tensioactifs synthétiques.

Chapitre II

LES METAUX LOURDS

Chapitre II :LES METEAUX LOURDS

II.1 Introduction

La situation actuelle des sols contaminés suscite une grande inquiétude dans les pays émergents. Les métaux lourds tels que le plomb, le cadmium, le cuivre, le zinc et le mercure posent un problème majeur, car ils ne peuvent pas être dégradés naturellement et restent présents dans l'environnement pendant de longues périodes. De plus, ils continuent d'être introduits dans les sols par diverses activités, notamment l'utilisation d'effluents d'épuration en agriculture ou les processus industriels liés à la métallurgie. Cette accumulation de métaux lourds dans l'environnement peut avoir des conséquences néfastes sur la santé humaine et animale (Wang et al. 2003).

II.2 Définition

Le terme "métaux lourds" ne se réfère pas à une plage de concentrations spécifique, mais plutôt à une propriété physique intrinsèque des éléments, à savoir leur densité. Selon Fergusson (1990) et Alloway et Ayres (1997), il englobe les éléments métalliques naturels, ainsi que certains métalloïdes, soit environ 65 éléments au total, qui se caractérisent par une masse volumique élevée supérieure à 5 g/cm^3(Tableau II.1) [43].

En termes purement chimiques, les éléments de la classification périodique qui forment des cations en solution sont considérés comme des métaux [43].

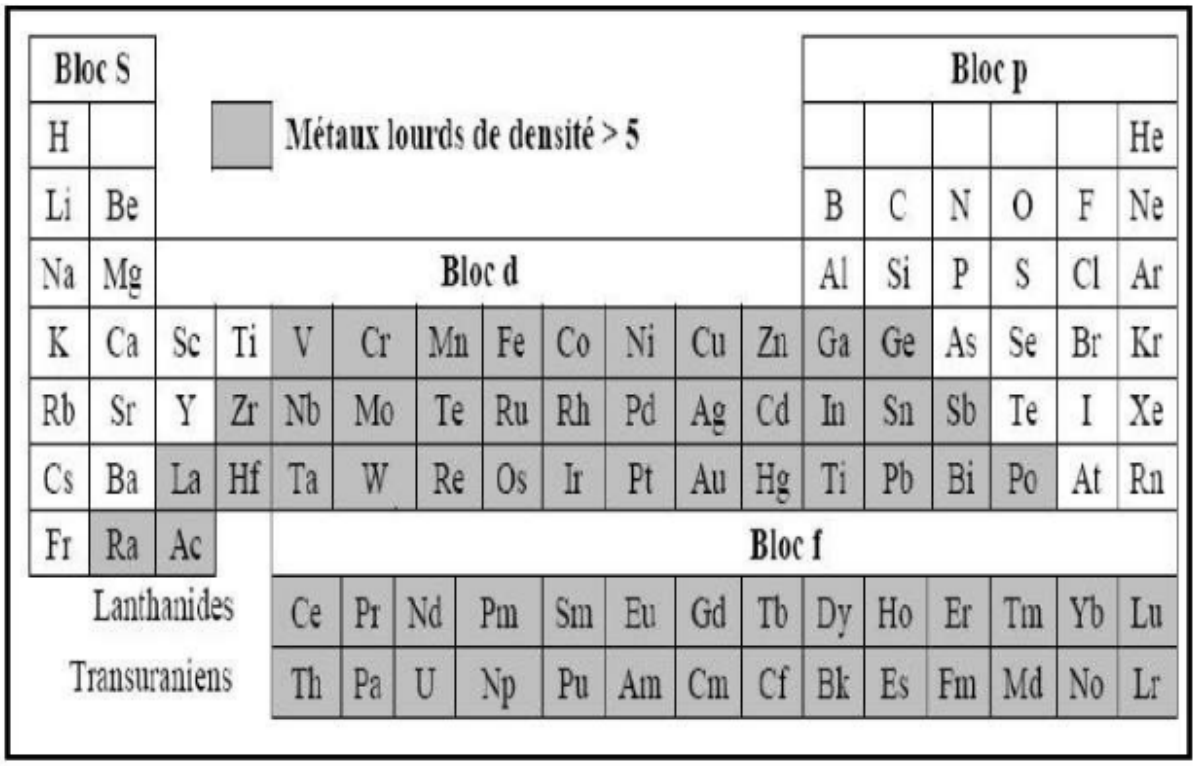
D'un point de vue biologique, on distingue généralement deux types de métaux en fonction de leurs effets physiologiques et toxiques : les métaux essentiels et les métaux toxiques [43].

Les métaux lourds se trouvent dans tous les compartiments de l'environnement, mais généralement en quantités très faibles. Certains de ces éléments, tels que le cuivre, le zinc et le sélénium, sont essentiels à la vie de tous les organismes ou de nombreux groupes d'organismes. D'autres métaux ont des fonctions plus ou moins importantes, comme le nickel dans l'uréase, ainsi que l'arsenic et le chrome dans certains constituants. En revanche, certains métaux, appelés oligo-éléments, n'ont pas de fonctions biologiques reconnues, mais peuvent devenir toxiques à des concentrations élevées et sous forme chimique biodisponible [44].

En termes de toxicité spécifique décroissante, les métaux sont classés comme suit :

Hg > Cr >Ti >Mo > Cu > Ni > Pb > Zn [45]

Tableau II.1 . Classification périodique des éléments [46]



II.3 Origine des métaux lourds

Les métaux lourds peuvent provenir de plusieurs sources d'origine naturelles ou anthropiques.[47]

II.3.1 Origine naturelle

On peut souligner des teneurs moyennes très faibles dans la croûte terrestre, qui dépendent en

premier lieu de la teneur dans la roche qui est à l'origine du sol, mais également des processus quisont intervenus lors de la formation du sol, qui ont pu lessiver ou plus généralement concentrerl'élément en question. On peut distinguer :

- ✓ Les roches primaires.
- ✓ les roches de la zone d'oxydation.
- ✓ Les sols.

II.3.2 Origine anthropique[48]

L'activité humaine n'a entraîné aucun changement dans les quantités de métaux lourds présents. Il n'y a eu ni création ni élimination de ces métaux. Cependant, l'activité humaine a principalement modifié la répartition des métaux, les formes chimiques (ou spéciation) et les concentrations en introduisant de nouveaux moyens de dispersion, tels que les émissions de fumées, égouts, voitures, etc.). Une partie des métaux lourds est directement déposée dans les sols et les eaux, mais la majorité est d'abord émise dans l'atmosphère avant de se retrouver dans ces deux autres compartiments. Les sources anthropiques des métaux lourds sont variéeset comprennent :

- ✓ L'industrie.
- ✓ Les transports.
- ✓ L'agriculture.
- ✓ Les décharges de déchets ménagers.
- ✓ Les exploitations minières.
- ✓ Corrosion des canalisations.

II.4 Quelques métaux lourds [49]

II.4.1 Le plomb

La fabrication des accumulateurs constitue la principale utilisation du plomb (environ 50 % de la consommation totale). Les caractères d'imprimerie, les gaines de câbles électriques et les tuyaux pour les canalisations d'eau et de gaz constituaient des marchés importants qui ont considérablement diminué. D'autres comme les bandes et les tables de plomb laminé pour les couvertures et l'insonorisation dans le bâtiment, le plomb de chasse, les capsules de bouteilles et les métaux d'apport pour soudures se maintiennent ou éventuellement progressent. Les plaques de plomb sont utilisées dans la lutte contre la corrosion (industrie chimique) et dans la protection contre les rayonnements (installations utilisant les rayons X ou (γ), énergie nucléaire). Le plomb entre dans la composition de nombreux alliages à bas point de fusion et d'alliages antifriction (avec de l'étain ou du cuivre). Les composés chimiques du plomb sont importants pour leur application industrielle: matière active des accumulateurs, cristallerie, verrerie technique (tubes de télévision), fabrication des pigments, de peintures anticorrosion, de stabilisants pour les plastiques, de glaçures pour

les céramiques et les poteries, etc. Le plomb est le métal non ferreux le plus récupéré et recyclé .

II.4.2 Le chrome

Le chrome est largement utilisé dans l'industrie métallurgique et chimique, principalement sous forme de chromite. Il est également présent sous forme de ferrochrome, qui est utilisé dans la production d'aciers inoxydables et d'alliages divers. De plus, le chrome est utilisé dans diverses applications, telles que :

1. Pigments : Le chrome est utilisé comme pigment dans la peinture, le caoutchouc, le papier et l'encre d'imprimerie.

2. Tannage des peaux : Le chrome est utilisé dans le processus de tannage des peaux pour les transformer en cuir.

3. Chromage : Le chromage est une technique industrielle utilisée depuis 1920 pour obtenir une finition décorative et une résistance à la corrosion atmosphérique. Il implique le dépôt d'une couche de chrome sur une surface métallique.

Il est important de noter que le chrome peut présenter des risques pour la santé et l'environnement, notamment sous forme de chrome hexavalent, qui est toxique. Par conséquent, des précautions et des réglementations sont mises en place pour minimiser les impacts négatifs associés à son utilisation et à sa manipulation**.**

II.4.3 Le mercure

Le mercure est obtenu en chauffant le cinabre, un sulfure de mercure. Il possède la capacité de former des amalgames, des alliages avec d'autres métaux. Ces amalgames sont utilisés dans l'extraction de l'or et de l'argent, car le mercure a la propriété de s'y combiner. Le mercure est largement utilisé dans diverses applications, notamment :

- Instruments de mesure : Le mercure est utilisé dans la fabrication de thermomètres, de baromètres, de pompes à vide, de lampes et de redresseurs à vapeur de mercure.

- Industrie du verre : Le mercure est utilisé pour étamer les glaces, c'est-à-dire pour appliquer une fine couche d'étain sur le verre afin d'améliorer ses propriétés réfléchissantes.

- Applications chimiques et cosmétiques : Le mercure est utilisé dans la fabrication de colorants, et il entre également dans la composition de certains produits cosmétiques tels que le mascara.

- Autres utilisations : Le mercure est présent dans les adhésifs, les filtres des systèmes de climatisation, et il est utilisé dans d'autres applications spécifiques.

Il est important de noter que le mercure présente des risques pour la santé humaine et l'environnement en raison de sa toxicité. Par conséquent, de nombreuses réglementations ont été mises en place pour réduire son utilisation et sa dispersion.

II.4.4 L'arsenic

L'arsenic a été largement utilisé dans l'agriculture et l'industrie pour éliminer ou réduire la population de divers organismes. Dans le passé, il a été utilisé comme fongicide pour traiter les semences et comme insecticide pour les cultures, bien que certaines de ces pratiques aient été abandonnées. De nos jours, l'arsenic et ses dérivés sont utilisés dans plusieurs domaines, notamment :

- Traitement du bois sous pression : L'arsenic est utilisé dans le traitement du bois pour le protéger contre les insectes, les champignons et la pourriture.
- Fabrication d'émaux et de céramiques en verrerie : L'arsenic est utilisé comme composant dans la fabrication d'émaux et de céramiques pour leur donner des propriétés spécifiques.
- Renforcement des alliages de cuivre et de plomb en métallurgie : L'arsenic est ajouté à certains alliages de cuivre et de plomb pour améliorer leurs propriétés mécaniques.
- Applications secondaires : L'arsenic est utilisé dans d'autres domaines tels que la fabrication de feux d'artifice, les micropuces et les composants "photoélectriques" de

l'industrie électronique. L'arséniure de gallium, un semi-conducteur contenant de l'arsenic, présente des avantages prometteurs dans ces applications.

Il convient de noter que certaines utilisations de l'arsenic ont été réglementées ou abandonnées en raison de ses propriétés toxiques et de ses effets sur la santé et l'environnement.

II.4.5 Le cadmium

Le cadmium est un élément qui est récupéré lors de la production de zinc, de plomb et de cuivre. Il est utilisé sous forme de revêtement mince pour protéger l'acier de la corrosion. Il est également utilisé dans les plaques négatives des accumulateurs au nickel-cadmium. Le cadmium est inclus dans la composition d'alliages pour abaisser leur point de fusion et dans des alliages antifriction. Il possède une forte capacité d'absorption des neutrons lents, ce qui le rend utile pour la régulation des réacteurs nucléaires et le blindage des instruments de mesure. Les sels de cadmium sont utilisés dans des domaines tels que la photographie, la fabrication de feux d'artifice, les caoutchoucs et la porcelaine, entre autres.

Les oxydes de cadmium sont employés dans l'industrie chimique, notamment pour la galvanoplastie, dans les accumulateurs électriques, en tant que stabilisants pour les matières plastiques et comme pigment pour les émaux.

II.5 Les effets sur l'environnement

Les métaux lourds ont des effets néfastes sur tous les compartiments environnementaux:

II.5.1 Contamination des sols

Le sol joue un rôle essentiel dans de nombreuses activités humaines telles que l'industrialisation, l'urbanisation et l'agriculture. Sa fonction fondamentale dans l'environnement a été récemment reconnue : il agit en tant que réacteur, récepteur, accumulateur et filtre des pollutions [50]. Comparativement à l'air et à l'eau, le sol est le milieu qui reçoit les plus grandes quantités d'éléments traces provenant des activités industrielles, en faisant un réceptacle des métaux lourds. Deux types majeurs de pollution d'origine humaine contribuent à l'augmentation des flux de métaux : la pollution

atmosphérique (émissions urbaines et industrielles) et la pollution associée aux activités agricoles. Les conditions physico-chimiques prévalentes dans la plupart des sols cultivés (milieu oxydant, pH élevé, teneur en argile) favorisent la fixation des métaux lourds dans les couches supérieures du sol, où ils sont liés à la fraction fine. Par conséquent, il existe un risque significatif d'entraînement des métaux, principalement par ruissellement, surtout en cas de pluies torrentielles sur un sol non couvert et en pente. En général, les sols argilo-limoneux ont la capacité de fixer les métaux par adsorption, ce qui n'est pas le cas des sols sablonneux [51]. Le pH du sol joue également un rôle, car lors d'un apport de chaux, le pH augmente, ce qui réduit la mobilité des métaux lourds [52].

II.5.2 Contamination de l'air

Les métaux présents dans l'air proviennent principalement de sources fixes. De nombreuses particules atmosphériques contiennent des traces d'éléments qui sont générées par des processus tels que la combustion à haute température, les activités métallurgiques, les incinérateurs municipaux, les véhicules, et ainsi de suite. Les effets biologiques, physiques et chimiques de ces particules dépendent de leur taille, de leur concentration et de leur composition. Cependant, la taille des particules est le paramètre le plus significatif en termes d'impact sur l'environnement. Dans l'air ambiant, on trouve plusieurs éléments tels que le plomb, le cadmium, le zinc et le cuivre. La concentration de ces éléments est d'autant plus élevée que les particules sont fines.

Il est important de surveiller et de contrôler la présence de ces métaux dans l'air, car ils peuvent avoir des effets néfastes sur la santé humaine et sur l'environnement. Des réglementations et des mesures sont mises en place pour réduire les émissions de ces métaux toxiques et minimiser leurs impacts sur notre environnement.

II.5.3 Contamination de l'eau [54]

Prévoir l'évolution des métaux dans l'environnement est une tâche complexe en raison des nombreuses transformations qu'ils subissent (oxydation, réduction, complexation, etc.) et de leur comportement étroitement lié au milieu dans lequel ils se trouvent. Par exemple, la migration des métaux lourds vers la nappe phréatique est influencée par plusieurs paramètres, notamment :

- ✓ La forme chimique initiale du métal.
- ✓ La perméabilité du sol et du sous-sol.
- ✓ La porosité du sol.
- ✓ Le pH : les métaux peuvent se solubiliser dans un milieu acide, tandis qu'ils peuvent former des hydroxydes métalliques dans un milieu alcalin.
- ✓ L'activité biologique : certains micro-organismes ont la capacité de fixer les métaux, tandis que d'autres peuvent les solubiliser par des processus d'acidogenèse.
- ✓ Le potentiel redox du sol.
- ✓ La composition minéralogique du sol : la complexation des métaux par les substances humiques peut jouer un rôle.

Tous ces facteurs interagissent de manière complexe et influencent le comportement et la mobilité des métaux dans l'environnement. Comprendre ces interactions est essentiel pour évaluer les risques liés à la présence de métaux dans l'environnement et mettre en place des mesures appropriées de gestion et de protection de la qualité de l'eau et des sols.

Les principales sources de contamination de l'eau comprennent les eaux usées domestiques et industrielles, les activités agricoles, les polluants atmosphériques, les anciennes décharges, l'utilisation de substances nocives pour l'eau, ainsi que la navigation et d'autres activités. Par conséquent, dans ce chapitre, nous nous focalisons sur l'étude de l'impact environnemental du cuivre et du nickel, en mettant l'accent sur ces deux métaux spécifiques et leurs effets sur les écosystèmes aquatiques.

II.6 Le cuivre

Le cuivre est un élément chimique avec un numéro atomique Z égal à 29. Il s'agit d'un métal rougeâtre qui est malléable et ductile, et possède de bonnes conductivités thermique et électrique. Il est résistant à l'air et à l'eau, mais il développe lentement une patine en présence de carbonate. Dans la nature, le cuivre se trouve sous forme de minerais de cuivre natif, ainsi que sous forme de minerais oxydés ou sulfurés. En métallurgie, le cuivre est utilisé dans de nombreux alliages tels que le laiton (cuivre et zinc), le bronze (cuivre et étain), et le maillechort (cuivre, nickel et zinc). Grâce à ses excellentes propriétés de conductivité thermique et électrique, il est largement utilisé comme matériau. Les sels de cuivre tels que le sulfate, l'acétate et les dérivés organiques sont utilisés comme fongicides ou algicides en

agriculture, dans les traitements chimiques de surface, ainsi que dans la fabrication de peintures et de céramiques [55]. Le cuivre peut être présent dans certaines eaux à des concentrations inférieures à 1 mg/L, sous forme d'ions ou de complexes (cyanures, ammoniaque, produits organiques, etc.). En dehors des sources de pollution industrielles ou des traitements agricoles, ce métal provient généralement de la corrosion des canalisations de distribution [56].

II.6.1 Origine des contaminations

Le cuivre est largement utilisé dans la fabrication d'alliages tels que le laiton (cuivre et zinc), le bronze (cuivre et étain) et le maillechort (cuivre, zinc et nickel), ainsi que dans l'industrie électrique. En raison de sa résistance à la corrosion, le cuivre est également couramment utilisé dans les réseaux de distribution. Il est important de noter que les activités humaines sont la principale source de pollution du cuivre dans les eaux naturelles.

En dehors des sources de pollution industrielles et agricoles, le cuivre peut également provenir de la corrosion des tuyauteries de distribution, ce qui entraîne des concentrations de cuivre dans l'eau variant généralement entre 0,5 et 1 mg/L. Dans certains cas moins fréquents, le cuivre peut également être présent dans l'eau en raison du traitement des algues à l'aide de sels de cuivre.

En dehors de son utilisation dans l'industrie et dans les réseaux de distribution, les sels de cuivre sont couramment utilisés dans l'agriculture en tant qu'insecticides, fongicides et algicides. Le cuivre est également utilisé dans d'autres secteurs tels que l'industrie textile, la photographie, la fabrication de pigments, les tanneries, les traitements de surface et la céramique.

Il est important de surveiller et de contrôler la présence de cuivre dans les eaux naturelles afin de prévenir les effets néfastes sur les écosystèmes aquatiques et la santé humaine. Des mesures et des réglementations sont mises en place pour limiter la pollution par le cuivre et réduire son impact sur l'environnement.

II.6.2 Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques du cuivre sont données dans le tableau ci-dessous :

Tableau II.2 . Propriétés chimiques du cuivre [57]

Propriétés	Valeurs
Numéro atomique	29
Masse atomique	63.546 g/mol
Température d'ébullition	2595°C
Température de fusion	1083°C
Masse volumique	8.9 g/cm à 20°C
Electronégativité de Pauling	1,9

II.6.3 Effet du cuivre sur l'homme et l'environnement

Le cuivre est considéré comme un métal nuisible pour l'environnement. Il présente une toxicité plus élevée sous forme ionique que lorsqu'il se précipite sous forme de carbonate, notamment dans les eaux dures. Il est important de noter que le cuivre métallique n'est pas toxique par ingestion. Cependant, ses sels minéraux, en particulier les sels solubles, peuvent causer des intoxications sévères. En effet, la consommation de 10g de sulfate de cuivre ou de 15g d'hydrogénocarbonate de cuivre peut entraîner la mort. L'exposition répétée au cuivre peut provoquer des symptômes tels que des vomissements verdâtres, des douleurs abdominales, une diarrhée, ainsi que des atteintes rénales et hépatiques. Lors d'une intoxication chronique au cuivre, des symptômes tels qu'un amaigrissement et des difficultés respiratoires peuvent se manifester. De plus, la présence d'une quantité significative de cuivre dans l'eau potable peut altérer son goût de manière très désagréable, surtout lorsque les concentrations se situent entre 1 et 2 mg/L. Si la concentration dépasse 5 mg/L, cela rend l'eau non potable.[58]

II.7 Le nickel

Le nickel (Ni) est un oligoélément présent dans diverses formes, avec la forme divalente du nickel étant la plus répandue dans le domaine de la biologie. Il joue un rôle

important dans le métabolisme de la méthionine. En ce qui concerne l'alimentation, les principales sources de nickel comprennent le chocolat, les fruits secs et les légumineuses.

Parallèlement, le nickel est également largement utilisé dans différentes applications depuis de nombreuses années. Il est utilisé dans la fabrication d'alliages résistants à la corrosion, de revêtements, de pièces de monnaie, de catalyseurs, d'appareils et d'instruments de laboratoire de chimie, de thermopiles, d'accumulateurs Ni-Cd et de matériaux magnétiques.

Il est essentiel de surveiller les niveaux de nickel dans l'environnement et de prendre des mesures pour minimiser les impacts potentiels sur la santé humaine et l'environnement. Des réglementations sont mises en place pour contrôler les émissions de nickel et réduire son exposition dans diverses industries.

II.7.1 Sources de contamination par le nickel

Le nickel est un élément naturel qui se trouve dans certains minerais, notamment les sulfures tels que la pentlandite$NiFes_2$, la chalcopyrite $CuFes_2$et la pyroltite Fe_7S_8 , ainsi que dans les oxydes, les silicates et les arséniures [61]. L'oxydation des dépôts naturels de pyrite contenant du nickel peut entraîner une augmentation de la concentration de nickel dans les eaux souterraines. Cette oxydation peut se produire lorsque le niveau de la nappe phréatique baisse ou lors du lessivage des nitrates du sol.

II.7.2 Propriétés physiques et chimiques du nickel:

Tableau II.3 . Propriétés chimiques du nickel [60]

Symbole chimique	**Ni**
État physique (20c°)	Solide
Masse atomique relative	58.71 (g/mol)
Configuration électronique	[Ar]$3d^8 4s^2$

Numéro atomique	28
Groupe	10
Période	4
Nombre d'oxydation	+2
Volume molaire à (20c°)	6.59 (cm^3/mol)
Électronégativité	1.91
Masse volumique à (25c°)	8.9 (g/ cm^3)
Point d'ébullition	2730°C
Point de fusion	1455°C
Tension de vapeur à 20°C	0Pa

II.7.3 Effets biologiques du nickel

A. Effets biologiques pour l'homme

Sources d'exposition

Le nickel est un oligo-élément essentiel pour l'organisme, mais à des concentrations élevées, il peut devenir toxique. Outre l'exposition professionnelle, le nickel est également présent dans diverses sources [62].

1.L'eau [1]

Le nickel pénètre dans les eaux souterraines et les eaux de surface de différentes manières, notamment par la dissolution des roches et des sols, les cycles biologiques, les retombées radioactives atmosphériques et les processus industriels. Les pluies acides ont tendance à mobiliser le nickel présent dans le sol, ce qui peut entraîner une augmentation de sa concentration dans les eaux souterraines. Cela peut potentiellement affecter les micro-organismes, les plantes et les animaux en raison d'une consommation accrue et d'une

possible toxicité. En général, la concentration de nickel dans l'eau potable est généralement inférieure à 20 µg par litre.

L'Air [1]

Le nickel est introduit dans l'atmosphère à partir de diverses sources, notamment les émissions volcaniques, les poussières soulevées par le vent résultant de l'érosion des roches et des sols, la combustion de carburants, les émissions liées aux activités d'extraction et de raffinage, l'utilisation du métal dans les processus industriels, et l'incinération des déchets. Des concentrations significatives de nickel dans l'air proviennent de la cendre volante produite par les centrales au charbon. De plus, le nickel dérivé du pétrole est libéré dans l'environnement par les émissions des véhicules automobiles.Intoxication aiguë :

-Intoxication aigue par le nickel carbonyle.
-Pneumonie aigue au nickel.

Intoxication chronique

-Effets allergiques

-Effets respiratoires

Cancérogenèse

B. Effets biologiques vis à vis des organismes marins

La toxicité du nickel pour les organismes marins est généralement considérée comme faible. Cependant, elle devient significative lorsque les concentrations de nickel atteignent des niveaux compris entre 0,03 et 0,107 mg/L chez les mollusques marins. Chez les vairons, des concentrations de 0,73 mg/L entraînent une réduction notable de la production d'œufs [61].

II.8 Conclusion

Les métaux lourds sont des polluants qui sont générés par les activités humaines et qui ont un impact toxique important sur les plantes. Ces métaux toxiques proviennent principalement de la combustion du charbon, du pétrole, des déchets domestiques et de certains procédés industriels spécifiques. Ils sont principalement émis par les usines d'incinération des déchets et par le trafic automobile.

En outre, il convient de noter que les éléments traces métalliques sont également présents de manière naturelle, constituant un fond géochimique.

Chapitre III: Les méthodes de dépollution

III.1 Introduction

Les activités industrielles ont apporté une contribution au développement des pays, mais elles ont également engendré diverses formes de pollution. Un vaste éventail d'industries, notamment celles liées au placage de métaux, aux exploitations minières, aux engrais, aux tanneries, aux batteries, aux industries du papier et des pesticides, etc. Selon la référence [43], de nombreuses industries utilisent et rejettent directement ou indirectement d'importantes quantités de métaux lourds, ce qui représente une réelle menace pour l'environnement. À l'échelle microscopique, ces métaux lourds ont également des effets néfastes sur les populations bactériennes, ce qui a des répercussions sur le fonctionnement de l'écosystème, comme indiqué dans la référence [63]. Parmi les métaux toxiques mentionnés dans la référence [5], on peut citer le plomb, le mercure, le chrome, le cadmium et l'arsenic.

Ces polluants se distinguent par leur persistance, leur toxicité et leur capacité à s'accumuler dans l'environnement, ce qui les rend potentiellement nuisibles à de nombreuses espèces vivantes [5]. C'est pourquoi des recherches scientifiques ont été menées pour éliminer et réduire leurs concentrations, que ce soit dans l'eau, l'air ou le sol. Dans ce chapitre, nous nous concentrons spécifiquement sur les techniques de dépollution des sols.

III.2 Dépollution de l’eau

III.2.1 Méthodes physico-chimiques

Le problème de l’élimination des ML est rendu délicat par le fait de leur activité à des dosessouvent très basse [5]. Plusieurs méthodes ont été proposées pour éliminer ces derniers

III.2.1.1 La précipitation chimique [43]

La précipitation chimique est le procède le plus largement utilisé dans l’industrie, car il estrelativement simple et peu coûteux à exploiter. Dans les procèdes de précipitation, les produitschimiques réagissent avec les ions des ML pour former des précipités insolubles. La formation de précipités peut être séparée de l’eau par sédimentation ou filtration. Ensuite l’eau traitée est décantée et convenablement déchargée ou réutilisée. Les procédés de précipitation chimiqueincluent sont :

- ✓ La précipitation d'hydroxyde.
- ✓ La précipitation chimique couplée à d'autres procédés.
- ✓ Précipitation par chélateur.

III.2.1.2 Echangeur d'ion

L'échangeur d'ions est un procédé qui consiste à éliminer les ions d'une certaine charge présents dans une solution en les fixant sur un matériau solide, tel qu'un échangeur d'ions en résine synthétique ou naturelle, selon la référence [43]. Ces ions sont ensuite remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le matériau solide, comme indiqué dans la référence [42]. La fixation des ions est influencée par plusieurs paramètres, tels que le pH, la température, la concentration initiale en M et le temps de contact, comme mentionné dans la référence [43].

Selon la référence [43], les échangeurs de cations les plus couramment utilisés sont des résines fortement acides dotées de groupes sulfoniques (-SO_3H) et des résines faiblement acides comportant des groupes carboxyliques (-COOH)[43].

III.2.1.3 Adsorption [43]

De nos jours, l'adsorption est largement reconnue comme une méthode efficace et économique pour le traitement des eaux usées contenant des métaux lourds (ML). Le procédé d'adsorption présente de nombreux avantages, notamment une grande flexibilité permettant la conception, l'exploitation et la production d'effluents de haute qualité. De plus, étant donné

que l'adsorption est parfois réversible, les adsorbants peuvent être régénérés en utilisant des procédés de désorption appropriés tels que:

- ❖ Le charbon actif (CA).
- ❖ Les nanotubes de carbone (NTC).
- ❖ Les adsorbants low-cost.
- ❖ Les biosorbants.

III.2.1.4 Filtration sur membrane

La filtration est un procédé destiné à clarifier un liquide qui contient des MES (Matières solides ensuspension) en les faisant passer à travers un milieu poreux constitué d'un matériau granulaire.

Les solides en suspension, ainsi retenus par le milieu poreux, s'y accumulent ; il faut donc nettoyerce milieu de façon continue ou de façon intermittente [64].

Les technologies de filtration membranaire, qui utilisent différents types de membranes, se révèlent extrêmement efficaces pour l'élimination des métaux lourds (ML) en raison de leur rendement élevé, de la facilité du processus et de leur encombrement réduit. Les procédés de membrane couramment utilisés pour éliminer les ML des eaux usées comprennent l'ultrafiltration (UF), l'osmose inverse (RO), la nanofiltration (NF) et l'électrodialyse (ED), selon la référence [43].

III.2.1.5 La coagulation-floculation

Le terme de coagulation-floculation englobe tous les processus physico-chimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en suspension fine sont convertis en flocs, des espèces plus visibles et séparables, grâce à l'ajout de floculants chimiques, comme illustré dans la Figure III.1 selon la référence [65].

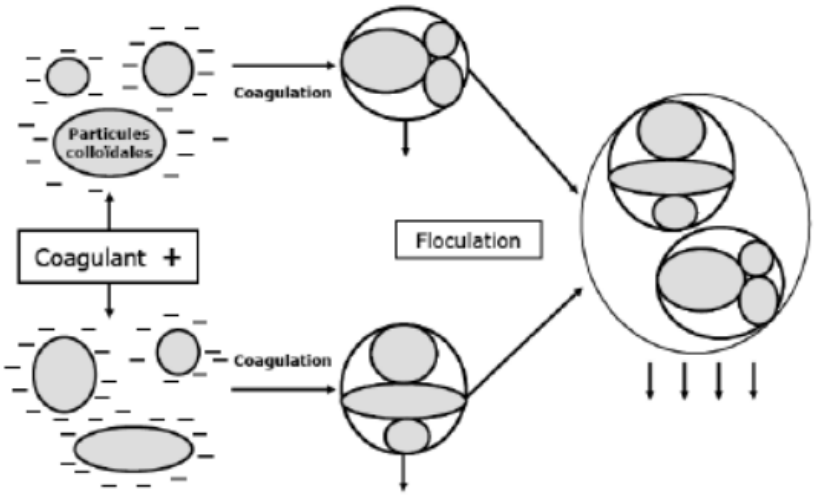


Figure III.1 . Coagulation-floculation [66].

III.2.1.6 La flottation

La flottation est un procédé de séparation liquide-solide qui repose sur la formation d'un ensemble appelé attelage, constitué des particules à éliminer, des bulles d'air et des réactifs, qui est plus léger que l'eau. Cette technique est particulièrement adaptée pour éliminer les particules dont le diamètre se situe entre 1 et 400... La flottation à air dissous (DAF), la flottation ionique et la précipitation-flottation sont les principaux procédés de flottation utilisés pour éliminer les ions métalliques de la solution, selon la référence [43]. Ces méthodes de flottation sont particulièrement efficaces pour les particules de diamètre compris entre 1 et 400 µm [66].

III.2.2 Traitement électrochimique [43]

Les méthodes électrochimiques ont été utilisées pour le placage des ions métalliques sur une surface cathodique et la récupération des taux de métal élémentaire. Ces méthodes comprennent:

- l'électrocoagulation (EC),
- l'électroflottation (EF)
- l'électrodéposition (ED).

III.3 Dépollution de l'air [67]

En raison de leur toxicité ou de leur effet corrosif, il est essentiel de capturer les gaz polluants avant leur rejet dans l'atmosphère. En général, ces gaz sont souvent accompagnés de poussières, ce qui nécessite une conception appropriée de l'équipement de captation. Il existe quatre principales approches pour réduire les émissions d'effluents dans l'atmosphère, ce qui permet de limiter leurs effets néfastes :

- La dispersion (dilution) à l'aide de cheminées de grande hauteur.
- L'optimisation des paramètres de combustion pour assurer une combustion complète.
- L'innovation technologique, incluant l'utilisation de produits de substitution et l'amélioration des procédés de purification.
- La réduction des émissions de polluants à la source en utilisant un matériel approprié.

Ces différentes approches contribuent à la réduction des décharges d'effluents polluants dans l'atmosphère, ce qui permet de minimiser leurs effets néfastes sur l'environnement.

La purification de l'air pour limiter les émissions de polluants comprend plusieurs méthodes, telles que :

- La séparation des particules solides et liquides de l'air.
- La purification de l'air par combustion, c'est-à-dire l'incinération.
- La purification de l'air par réactions chimiques, comme la neutralisation.
- La purification des gaz par absorption et adsorption.
- La purification par des méthodes biologiques.

Ces différentes approches visent à réduire la présence de polluants dans l'air et à préserver la qualité de l'environnement.

III.4 Dépollution des sols [68]

La dépollution des sols vise essentiellement à restaurer la qualité du sol et du sous-sol d'une zone afin de permettre une nouvelle utilisation industrielle, résidentielle, voire un retour à l'état naturel ou une utilisation agricole, après qu'ils aient été contaminés par une activité industrielle ou un accident.

Effectivement, la présence de polluants dans le sol engendre des problèmes de toxicité, surtout lorsque ces substances peuvent se déplacer (par le biais de l'écoulement des eaux, des activités de manipulation du sol, des plantations, de l'acidification de l'environnement, etc.). Une fois ces polluants intégrés à la chaîne alimentaire, ils entrent en contact avec l'homme par le biais de son alimentation. Par ailleurs, même en l'absence de risques immédiats pour la santé, il peut être nécessaire de dépolluer un site dans le but de préserver les écosystèmes ou de valoriser l'espace (par exemple, pour le rendre constructible), en réduisant ainsi les risques potentiels pour les futurs utilisateurs.

Différentes méthodes sont disponibles pour extraire ou éliminer tout ou partie des polluants présents dans le sol, en fonction de leur type (hydrocarbures, métaux lourds,

produits chimiques divers, etc.) et des caractéristiques du terrain (perméabilité, granularité, présence d'eau, pH, etc.). En général, on distingue trois principales classes de techniques de **décontamination des sols [69]**

- Techniques in-situ : Les techniques in-situ consistent à traiter directement et sur place le sol du site concerné, sans nécessiter l'excavation des terres contaminées. Les processus appliqués in-situ sont souvent lents et peuvent présenter des limitations en termes d'efficacité.
- Techniques sur-site : Les techniques sur-site impliquent le traitement des terres après leur excavation sur le site. Les terres décontaminées peuvent ensuite être réutilisées pour le remblaiement sur place.
- Techniques hors-site : Les techniques hors-site consistent à transporter les terres excavées vers des installations fixes situées à l'extérieur du site pour y être traitées. Le remblaiement est ensuite effectué en utilisant des terres provenant de sources externes au site contaminé.

De plus, il est essentiel que la technique de dépollution ne soit pas plus polluante que les résultats de la pollution elle-même, ce qui signifie qu'il ne doit y avoir aucun transfert de polluants [70]. Les opérations de traitement des sols contaminés visent soit à éliminer les éléments traces métalliques qui se sont accumulés dans le sol, soit à les rendre insolubles afin de réduire leur capacité à se déplacer dans le sol. Ces opérations peuvent être réalisées de différentes manières :

III.4.1 Traitement par remplacement:

Historiquement, la méthode utilisée consiste à effectuer un décapage du sol contaminé sur toute son épaisseur. La terre contaminée est ensuite remplacée par de la terre saine provenant d'une autre source. Cependant, cette méthode présente des inconvénients, tels que les coûts de transport nécessaires pour déplacer la terre contaminée, ainsi que les coûts associés au traitement ou au stockage de cette terre. Ces coûts sont directement liés au volume de terre déplacée, qui dépend à la fois de la surface et de la profondeur de la zone contaminée. Il est important de noter que dès lors que la terre contaminée est déplacée, elle est considérée comme un déchet industriel.

III.4.2 Traitement physicochimique [68]

L'injection dans le terrain d'un liquide ou d'un gaz sous pression susceptible de dissoudre le ou les polluants peut être utilisée lorsque ces derniers sont connus. On peut alors retraiter sur place, demanière progressive, les terres souillées. Ceci suppose une installation industrielle temporaire de retraitement pour:

- L'extraction de la terre à traiter (optionnel selon les méthodes).
- Le processus de percolation ou d'injection de gaz.
- La récupération des lixiviats et leur retraitement.
- la remise en place de la terre traitée (si elle a été excavée).

III.4.2.1 Extraction par aspiration [68]

Une méthode adaptée aux sols sableux et économiquement abordable pour le traitement des polluants volatils et semi-volatils, tels que les hydrocarbures, consiste à créer une dépression dans le sol à l'aide d'une pompe à vide. Les vapeurs émanant du sol sont ensuite traitées par des procédés tels que l'oxydation catalytique, la condensation par réfrigération ou l'adsorption par du charbon actif. Cette méthode de traitement est mobile, ce qui permet de la déplacer sur le site afin de traiter différentes zones contaminées.

III.4.2.2 Extraction par injection

L'extraction par injection fait référence à une méthode utilisée pour extraire les polluants du sol ou des eaux souterraines en injectant des substances spécifiques dans la zone contaminée. Cette technique vise à mobiliser les contaminants et à faciliter leur extraction ultérieure. Les substances injectées peuvent être des agents de récupération tels que des solvants, des tensioactifs ou des agents chimiques réactifs, qui agissent pour dissoudre, décomposer ou piéger les polluants présents dans le sol. Une fois les contaminants mobilisés, ils peuvent être récupérés à l'aide de méthodes d'extraction telles que la pompage ou la récupération par puits. L'extraction par injection est souvent utilisée pour traiter les polluants organiques et inorganiques présents dans les eaux souterraines ou dans les zones de sol contaminées.

III.4.2.3 Traitement par flottation (en anglais FrothFlotation) [73]

Depuis près d'un siècle, la flottation est une méthode largement utilisée et éprouvée pour concentrer sélectivement les minerais métalliques, en particulier les sulfures. Sa simplicité et sa technologie bien établie dans l'industrie minière en font une méthode à faible coût par rapport à d'autres méthodes de séparation physique ou hydrométallurgique. Dans le contexte environnemental, la flottation peut être incorporée dans un processus de traitement tel que le "lavage du sol" pour concentrer les polluants métalliques dans un volume de sol réduit. Elle peut être utilisée en combinaison avec d'autres techniques minéralurgiques telles que les hydrocyclones, le tamisage, la séparation gravimétrique, la séparation magnétique, etc. Cela permet d'améliorer l'efficacité globale du traitement et de maximiser la récupération des polluants indésirables. En ce qui concerne l'élimination des métaux, la flottation a été moins étudiée que d'autres techniques de lavage de sol, notamment les méthodes chimiques ou biologiques. Ces dernières impliquent l'utilisation d'acides, d'agents complexants, ou d'autres réactifs chimiques, ainsi que des processus biologiques spécifiques en fonction des caractéristiques de la matrice à traiter et des métaux concernés. Cependant, bien que moins explorée dans le contexte de l'élimination des métaux, la flottation peut également être utilisée pour la séparation et la concentration de métaux, en fonction des propriétés des matériaux et des objectifs de traitement spécifiques.

- **Le principe de la flottation en cellule agitée [73]**

Le procédé de flottation repose sur la séparation sélective des particules en fonction de leurs propriétés physicochimiques de surface. Dans le contexte du lavage de sol, la flottation vise à séparer les polluants métalliques (PRM), qui sont généralement rendus hydrophobes en adsorbant des molécules de collecteurs chimiques tensioactifs à leur surface. Les particules hydrophobes sont ensuite transportées par des bulles d'air introduites dans la pulpe, qui est un mélange d'eau et de sol en suspension, tandis que les particules moins hydrophobes demeurent dans la pulpe (voir Figure III.2). Par conséquent, si la taille de la bulle le permet, les particules collectées évitent de rester dans la pulpe et sont concentrées dans une mousse qui se forme en surface. Cette mousse peut ensuite être récupérée par raclage. En général, les sulfures (qui sont plus hydrophobes) sont plus faciles à flotter que les sulfates, les oxydes et les carbonates.

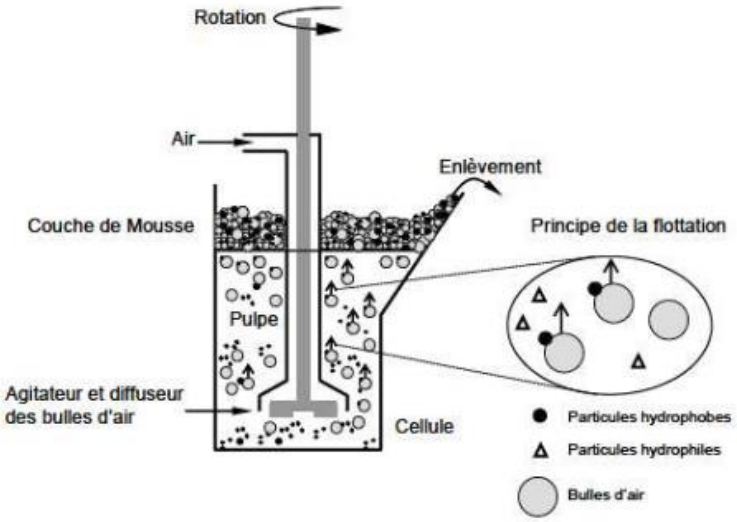


Figure III.2 . Schéma simplifié de la cellule de flottation de type Denver D1 et du principe deflottation [73]

III.4.2.4 Extraction électrocinétique [69]

Après l'excavation, il est envisageable de traiter les terres par le biais de l'extraction électrique. Cette approche repose sur l'application d'un champ électrique dans le sol, ce qui favorise le déplacement des polluants vers les électrodes où ils sont ensuite collectés. Quatre mécanismes peuvent être mis en œuvre pour cela :

1. L'électromigration : déplacement des atomes à travers le sol par un courant d'électrons.

2. L'électrophorèse : mouvement des particules dans la phase aqueuse du sol induit par un champ électrique.

3. L'électro-osmose : déplacement de la solution aqueuse du sol de l'anode vers la cathode. Cette méthode peut également être utilisée in situ.

4. L'électrolyse : déplacement des ions et des complexes dans la phase aqueuse du sol grâce à un courant électrique.

La présence d'objets métalliques, de roches, de fondations ou de débris peut perturber le bon déroulement des processus d'électrocinétique. Cette technique est particulièrement efficace sur des sols argileux à faible perméabilité.

III.4.2.5 La désorption thermique [69]

La désorption thermique est une méthode utilisée exclusivement en dehors du site contaminé (ex situ) pour extraire les composés volatils du sol pollué. Elle consiste à chauffer le sol sans dépasser une température de 650°C. Ce processus peut être réalisé dans une installation fixe ou à l'aide d'une unité de traitement mobile transportée sur le site contaminé. Avant d'être introduits dans le désorbeur, les sols subissent un prétraitement comprenant des étapes telles que le broyage, le tamisage, l'élimination des particules ferreuses et le séchage. À l'intérieur du désorbeur, le chauffage entraîne une augmentation de la pression de vapeur, ce qui permet aux contaminants adsorbés dans la matrice sous forme liquide ou solide de passer à l'état gazeux. Ces contaminants sont ensuite récupérés ou immobilisés. Les gaz provenant du désorbeur sont traités avant d'être rejetés dans l'atmosphère, et le sol dépollué est refroidi et réhumidifié pour prévenir toute émission de poussières. Cette méthode s'est avérée efficace pour le traitement des sols contaminés par des métaux volatils tels que le mercure.

III.4.2.6 Le lavage des terres [69]

Cette méthode est également connue sous d'autres appellations telles que le flushing, le lessivage et l'extraction chimique par solvants, acides-bases ou tensioactifs.

Le lavage des terres vise à mobiliser les contaminants en les solubilisant dans l'eau, les solvants, les acides-bases ou en les transformant chimiquement à l'aide d'oxydants ou de réducteurs. Lorsque cette technique est appliquée in situ, elle implique une action directe dans le sol, où le sol est mis en contact avec des agents d'extraction, ce qui entraîne la solubilisation des polluants. Ensuite, les effluents liquides sont récupérés et traités. Lorsque cette technique est appliquée ex situ, elle est précédée par l'extraction des terres contaminées, suivie d'une classification granulométrique qui permet de séparer les fractions fines où la pollution est concentrée.

Les techniques de lavage sont réalisées soit par percolation, soit par agitation. Le lavage in situ est exclusivement effectué par percolation, où les solutions de réactifs sont injectées par pompage ou arrosage au niveau des zones contaminées. Une fois les polluants mis en solution, les percolats sont collectés à l'aide de structures de drainage telles que des forages ou des tranchées drainantes. Ces percolats sont ensuite traités et, dans la plupart des cas, réinjectés dans le sous-sol.

La mise en œuvre des techniques de lavage ex situ par percolation consiste principalement à laver le sol contaminé en le disposant en tas sur des bâches étanches. Les agents d'extraction chimique sont récupérés par pompage à travers des drains, puis dirigés vers une cuve de stockage où ils sont traités, recyclés ou éliminés.

Les techniques de lavage des terres par agitation sont spécifiquement utilisées dans les méthodes ex situ. Après un processus de criblage, les sols sont mis en contact avec une solution dans des réacteurs agités. Ces techniques sont employées pour la réhabilitation des sols contaminés par des métaux lourds, afin d'améliorer la cinétique d'échange entre les contaminants et la solution. Ensuite, la phase solide et la phase liquide sont séparées à l'aide de méthodes telles que la décantation, la filtration, la centrifugation, et ainsi de suite. La phase liquide est traitée tandis que la phase solide est rincée afin d'éliminer toute solution contaminée résiduelle.

III.4.3 Dépollution biologique

La dépollution par voie biologique est une méthode qui utilise des organismes vivants ou des processus biologiques pour éliminer les contaminants présents dans le sol ou l'eau. Cette approche repose sur l'activité des microorganismes, tels que les bactéries, les champignons ou les enzymes, qui ont la capacité de dégrader ou de transformer les substances polluantes en produits moins toxiques ou non toxiques.

Les techniques de dépollution biologique comprennent notamment :

- **La bioaugmentation :**

consiste à introduire des microorganismes spécialisés dans le milieu contaminé afin d'accélérer la dégradation des polluants. Ces microorganismes peuvent être ajoutés directement dans le sol ou l'eau, ou sous forme de cultures enrichies.

- **La bioremédiation :**

repose sur l'utilisation des microorganismes indigènes déjà présents dans le sol ou l'eau pour dégrader les contaminants. On favorise ainsi les processus naturels de dégradation.

- **La phytoremédiation :** utilise les plantes pour extraire, dégrader ou immobiliser les contaminants du sol ou de l'eau. Les plantes peuvent absorber les substances polluantes à travers leurs racines, les dégrader ou les accumuler dans leurs tissus.

- **Les biofiltres :** sont des systèmes qui utilisent des couches de matériaux biologiques, tels que des bactéries ou des microorganismes fixés sur des supports, pour filtrer et dégrader les polluants présents dans l'eau ou l'air.

La dépollution biologique offre plusieurs avantages, notamment sa capacité à cibler des substances spécifiques, sa compatibilité avec l'environnement, sa faible consommation d'énergie et son coût relativement faible par rapport à d'autres méthodes de dépollution. Cependant, son efficacité peut varier en fonction des conditions environnementales, de la nature des contaminants et des caractéristiques du site contaminé.

III.4.3.1 Les micro-organismes

Certains micro-organismes possèdent des propriétés qui leur permettent de piéger ou de libérer les métaux lourds dispersés dans les sols grâce à des mécanismes tels que l'accumulation à l'intérieur de leurs cellules, la production de chélateurs ou la réduction des métaux. Ils sont également capables d'oxyder ou de réduire les contaminants métalliques. Par exemple, ils peuvent oxyder le mercure et le cadmium, tandis qu'ils peuvent réduire l'arsenic et le fer [69].

Des recherches sont actuellement en cours pour étudier la résistance des bactéries aux métaux lourds, en examinant les mécanismes potentiels de tolérance et de détoxification [69].

III.4.3.2 La phytoremédiation

La phytoremédiation, également connue sous le nom de remédiation végétale, est une approche qui utilise les plantes pour extraire ou transformer les polluants organiques et inorganiques, notamment les métaux lourds. Les aspects technologiques tels que l'efficacité et le coût du traitement, ainsi que les aspects économiques, sont pris en compte. Différentes stratégies de phytoremédiation, largement utilisées dans le traitement des métaux lourds, sont

décrites ci-dessous et illustrées dans la Figure III.3 [63].

Il existe plusieurs techniques de phytoremédiation, parmi lesquelles celles qui sont le plus couramment utilisées pour les sols sont [69]:

- La phytoextraction.
- La phytostabilisation.
- La phytovolatilisation.
- La phytodégradation.

La phytodégradation, la phytoextraction et la phytovolatilisation font partie des méthodes de phytodécontamination, qui visent à réduire la concentration des contaminants dans le sol. À l'exception de la phytostabilisation, qui est principalement utilisée in situ, toutes les autres techniques de phytoremédiation peuvent également être appliquées ex situ [69].

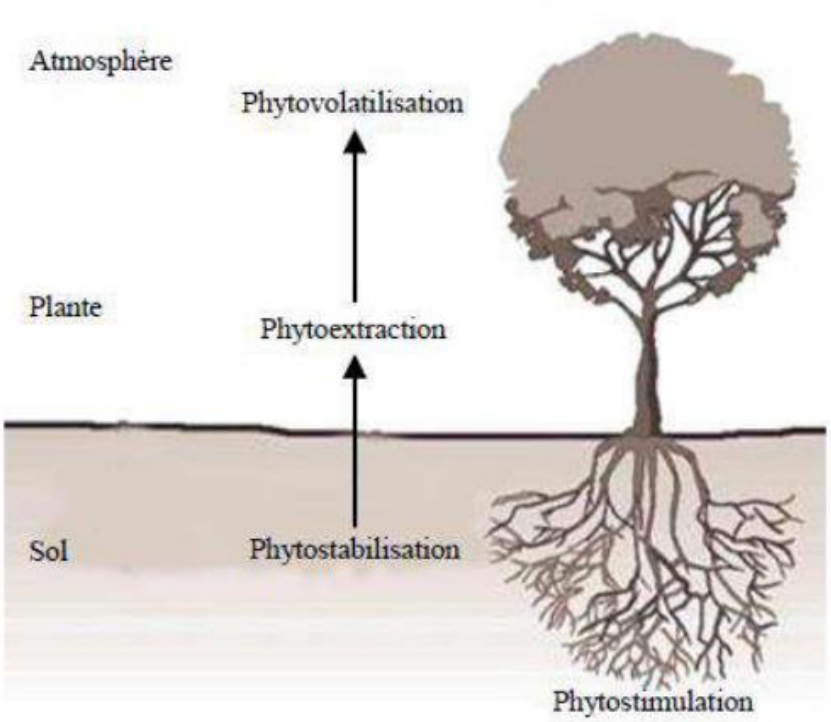


Figure III.3 . Schéma représentant la phytoremédiation [63]

III.4.4 Traitements chimiques

Les méthodes chimiques, telles que l'oxydation ou la neutralisation, ont pour objectif de détruire les polluants ou de les transformer en une forme moins nocive pour l'environnement en induisant des réactions chimiques entre le polluant et le réactif ajouté. Ces méthodes peuvent être utilisées in situ ou après l'excavation des sols [74, 75].

La plupart des procédés de traitement chimique nécessitent que les sols soient transformés en boues, permettant ainsi la mobilisation des contaminants dans un milieu liquide [76].

III.5 Conclusion

Les métaux lourds sont des substances polluantes générées par l'activité humaine, et ils ont un impact toxique important sur les plantes, les produits de consommation courante et les êtres humains.

À partir d'un sol contaminé et grâce aux processus de traitement, il est possible d'obtenir un sol de différentes qualités. Chacune de ces qualités peut correspondre à une utilisation spécifique. Il est clair que les traitements disponibles peuvent réduire les concentrations de polluants dans toutes leurs formes ou les dégrader en utilisant des tensioactifs, qu'ils soient d'origine biologique ou synthétique.

Chapitre IV
Matériels et Méthodes

IV.1Introduction

Ce projet s'inscrit dans un contexte global visant à améliorer la qualité des sols. L'objectif de notre étude est donc de comprendre les méthodes de dépollution d'un sol contaminé par des métaux lourds, en utilisant des tensioactifs biologiques et synthétiques à différentes concentrations. Pour ce faire, nous devons préalablement étudier les propriétés physico-chimiques de chaque composant du système, à savoir le sol de charbon, les métaux lourds et les tensioactifs. Il est également essentiel de comprendre les interactions chimiques entre ces composants, ainsi que la solubilité et le comportement de chacun d'entre eux lors du processus de désorption.

IV.2 Matières et matériels

IV.2.1 Matériels non biologiques

- **Dodécylsulfate de sodium (S.D.S)**

Le laurylsulfate de sodium, également connu sous le no
m de dodécylsulfate de sodium (SDS), est un puissant détergent et tensioactif ionique largement utilisé en biochimie et en biologie moléculaire. Il est également qualifié d'agent mouillant en raison de ses propriétés surfactantes. Le SDS est souvent abrégé en NaDS ou Sodium Dodécyl Sulfate en anglais. de formule($C_{12}H_{25}C_{12}SO_4$Na), aussi connu sous le nom de Laurylsulfate de Sodium (en anglais, *SodiumLaurylsulfate*ou SLS), est un surfactant anionique qui est utilisé dans les produits ménagers tels que les dentifrices, shampooings, mousses à raser ou encore bains moussants pour ses effetsépaississants et sa capacité à créer une mousse. La molécule est composée d'une chaîne de 12atomes de carbone, rattachée à un groupement sulfate conférant à la molécule des propriétés
amphiphiles requises pour un détergent (Figure IV.1). Le SDS est préparé par sulfonation du dodécanol (alcool de lauryl,$C_{12}H_{25}$OH), suivie par une neutrlisation par du carbonate de sodium[77].

Le SDS est utilisé aussi bien dans les procédés industriels que pour les produits cosmétiques
destinés au grand public. Comme tous les détergents surfactants (incluant les savons), il enlève l'huile de la peau, et peut causer des irritations de la peau et des yeux. C'est probablement le composé surfactant anionique le plus recherché. [77]

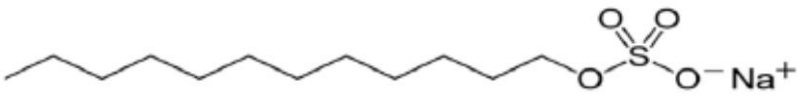


Figure IV.1 : Formule semi développée d'une molécule de SDS [71]

Les caractéristiques de ce tensioactif sont données dans le (Tableau IV.1).

Tableau IV.1 . Propriétés du SDS [71]

Formule brute	$C_{12}H_{25}NaO_4S$
Masse molaire	288.379±0.018 g/ mol
Aspect physique et couleur	Solide blanc
Solubilité dans l'eau	100g/l
Pureté	99%

- **Tween 80**

Tween 80, également connu sous le nom de polysorbate 80, est un tensioactif non ionique couramment utilisé dans de nombreux domaines, tels que la pharmacie, l'industrie

alimentaire et la cosmétique. Il fait partie de la famille des émulsifiants et des agents tensioactifs. Le Tween 80 est utilisé pour stabiliser les émulsions, améliorer la solubilité des substances hydrophobes dans l'eau et faciliter la dispersion des ingrédients. Il est apprécié pour sa capacité à réduire la tension superficielle et à améliorer la miscibilité des composés dans les mélanges aqueux et huileux.

Tween 80 is soluble in water (0.1 ml/ml) to form a pale yellow clear to slightly cloudy solution. It is reported to be miscible with alcohol, cottonseed oil, corn oil, ethyl acetate, methanol, and toluene, but insoluble in mineral oil. The pH of a 1% aqueous solution ranges from 5.5 to 7.2.[78]

Tableau IV.2. Propriétés de Tween 80 [71]

Forme	Liquide
Couleur	Jaune
Odeur	Indore
HLB (hydrophile-lipophile balance)	15.0
Concentration micellaire critique (CMC	13-15 mg / litre
poids moléculaire des micelles	$76KDa^3$
pH à 50 g/l H2O (20 °C)	5-7
Densité (25 ° C)	1.07g/cm^3
Viscosité cinématique (25 °C)	300_500 $\frac{mm^2}{s}$
Point de fusion	Non disponilbe
Point d'ébullition	>100°C
Température d'inflammation	>180°C
Point d'éclair	> 149°C coupelle fermée
Limites d'explosion inférieure	Non disponible
Supérieure	Non disponible
Pression de vapeur	< 1.33hPa
Solubilité dans eau (20 °C) éthanol (20 °C)	 Soluble Soluble

Synonymes	polysorbate 80, le PEG (80) sorbitan , monooléate de polyoxyéthylènesorbitan

- **Tween20**

Le Tween 20, également connu sous le nom de polysorbate 20, est un surfactant non ionique et un émulsifiant couramment utilisé. Il fait partie d'un groupe de composés appelés esters d'acide gras de sorbitanpolyoxyéthylénés. Le Tween 20 est utilisé dans diverses industri

es, notamment les produits pharmaceutiques, les cosmétiques et l'alimentation. Il est souvent utilisé comme agent de solubilisation, stabilisant ou dispersant dans les formulations. De plus, le Tween 20 peut améliorer les propriétés de mouillage et de dispersion des liquides, ce qui le rend utile dans des applications telles que les produits de nettoyage et les formulations de pesticides.

- **Tween60**

Le Tween 60, également connu sous le nom de polysorbate 60, est un autre surfactant et émulsifiant de la famille des Tween. Voici quelques-unes de ses propriétés et utilisations courantes :

- Émulsifiant : Le Tween 60 est utilisé pour former et stabiliser des émulsions, en permettant la dispersion de substances insolubles dans l'eau ou d'autres solvants.

- Stabilisateur de mousse : Il peut être utilisé pour stabiliser la formation de mousse dans divers produits tels que les produits de nettoyage, les shampooings et les mousses à raser.

- Agent tensioactif : Le Tween 60 réduit la tension superficielle des liquides, facilitant ainsi la dispersion et le mélange de substances insolubles.

- Agent mouillant : Il améliore la mouillabilité des liquides, permettant une meilleure répartition des produits chimiques ou des substances actives sur les surfaces solides.

- Agent dispersant : Le Tween 60 aide à disperser les ingrédients solides ou liquides dans une matrice liquide, favorisant ainsi l'homogénéité de la formulation.

- Stabilisateur d'émulsion : Il peut être utilisé pour maintenir la stabilité des émulsions à long terme, empêchant la séparation des phases liquides.

Le Tween 60 est couramment utilisé dans les industries pharmaceutiques, cosmétiques et alimentaires, ainsi que dans les produits chimiques et les formulations industrielles. Comme pour tout ingrédient, il est important de consulter les spécifications et les recommandations d'utilisation spécifiques du fabricant pour chaque application particulière.

- **Autres produits**

Les listes des matières et des matériels utilisés sont présentés dans (Annexe 3) respectivement, Les
matières sont décrites par leurs structures chimiques, leurs degrés de pureté ainsi que leurs origines.

IV.2.2 Matériels microbiologiques

Le biosurfactant utilisé dans cette étude a été produit à partir d'une souche bactérienne aérobie thermophile (bacille gram positif) appelée Bacillus Licheniformis, qui a été isolée d'un sol sableux contaminé par des hydrocarbures pétroliers dans la région de

Hassi-Messaoud, située au sud d'Alger [79]. Cette souche est conservée par congélation et nécessite un repiquage mensuel pour maintenir son activité et permettre les différentes cultures tout au long de la période de l'étude.

D'autres produits ont également été utilisés, notamment :

- Extrait de levure
- Agar nutritif
- Préculture (8 g/l)

IV.3 Méthode de production de biosurfactant

Les espèces bactériennes utilisées pour la production sont les souches isolées du sol, identifiéeprécédemment, ont été maintenues dans des boites de pétri contenant l'Agar nutritif. Elles sontrécultivés chaque mois et conservés à (4°C) (Figure IV.2).



Figure IV.2 . Représentation de la souche isolée (Originale).

IV.4 Extraction de biosurfactant

Après avoir centrifugé la biomasse à 6000 tr/min afin de la séparer, le liquide obtenu a été traité avec de l'acétone pour le précipiter. Cette étape a été réalisée en ajoutant goutte à goutte trois volumes d'acétone au volume de surnageant, tout en agitant le mélange avec de la glace pilée à une température de 4°C. Ensuite, le mélange (composé de surnageant et d'acétone) a été placé dans un réfrigérateur pendant 24 heures, suivi d'une centrifugation à 200 tr/min. Le solide récupéré a été séché dans une étuve à une température de 37°C, donnant ainsi la poudre qui correspond au biosurfactant .

IV.5 Application environnementale des tensioactifs

A. Méthode d'analyse

La méthode d'analyse utilisée tout au long de cette étude est la spectrophotométrie UV-Visible (Annexe 4). Elle a été employée pour surveiller l'absorbance d'une solution aqueuse contenant des métaux lourds. Le principe de cette méthode est basé sur la loi de Beer-Lambert.

- **Principe**

Le spectrophotomètre est un instrument qui permet de mesurer l'absorbance d'une solution pour différentes longueurs d'ondes. Pour effectuer cette mesure, un faisceau lumineux d'une longueur d'onde spécifique est transmis à travers une cuve contenant la solution à étudier (Figure IV.6). Les molécules présentes dans la solution absorbent plus ou moins la lumière, ce qui permet de déterminer l'absorbance pour cette longueur d'onde donnée [81].

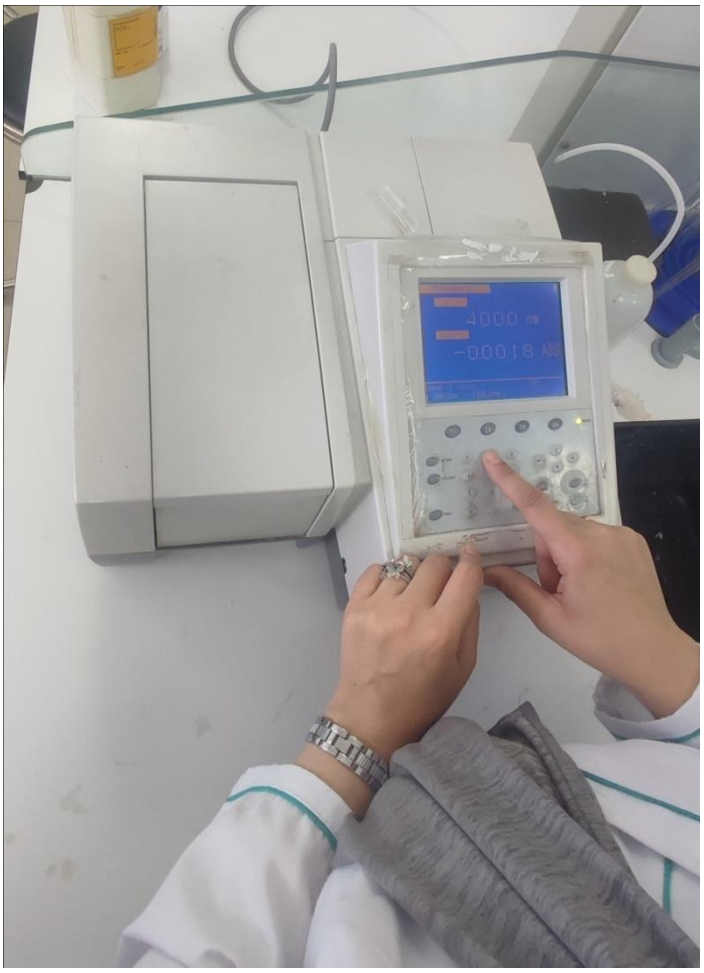


Figure IV.3 . Spectrophotomètre UV-Visible (Originale).

B. Préparation de solution de sulfate de cuivre ($CuSO_4$)

On dissous 2.497 g de $CuSO_4$.dans 200 ml de l'eau distillée afin de préparer une solution mère avec une concentration de (0.1N) (Figure IV.8).



Figure IV.4. La représentation de$CuSO_4$. (Originale).

- **Mode opératoire**

- La solution de$CuSO_4$. préparée précédemment, d'une concentration de 0,1N, est utilisée.
- L'analyse est réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible dont la plage d'absorbance étudiée se situe entre 400 et 820 nm.
- On détermine la longueur d'onde λ max correspondant à une absorption maximale.
- À partir de cette solution mère, six solutions aqueuses sont préparées en effectuant des dilutions. La loi d'équilibre ($C_1V_1 = C_2V_2$ est appliquée pour obtenir les concentrations suivantes (en g/l) : 1,248 / 3,745 / 6,242 / 8,739 / 9,987 / 12,484.
- Une nouvelle analyse est réalisée avec le spectrophotomètre UV-Visible en utilisant la longueur d'onde λ max précédemment déterminée.
- On refait l'analyse par le spectrophotomètre UV-Visible à λ max obtenue.
- On note les valeurs de l'absorbance obtenues et on trace la courbe d'étalonnage

C. Préparation de solution de sulfate de nickel ($NiSO_4$)

On a voulu de préparer une solution mère de$NiSO_4$ avec une concentration de (0.1N) ; pour cela on dissous 2.497 g de $NiSO_4$ dans 200 ml de l'eau distillée (Figure IV.7).



Figure IV.5. La représentation de ($NiSO_4$) (originale).

- **Mode opératoire**

- On verse 200 ml de la solution de$NiSO_4$(0.1N).dans un erlenmeyer de 250 ml (de meme que pour le mode d'opératoire de sulfate de cuivre (0.1N).

IV.5.1.1 Partie A : Contamination du sol par les ML

▪ Mode opératoire

- On verse 200 ml de la solution de sulfate de nickel (0.1N) dans un erlenmeyer de 250 ml (de même que pour la solution de sulfate de cuivre (0.1N)).
- On ajoute 1 g du sol dans ce dernier.
- On fait une agitation pendant 24 h, à température ambiante.
- On filtre la solution à l'aide d'un papier filtre.
- On détermine l'absorbance de chaque solution en utilisant le spectrophotomètre UV-Visible.
- On calcule les concentrations notées correspondants chaque absorbance en utilisant la loi de Beer-Lambert.
- On sèche le sol contaminé dans l'étuve à 37°C.

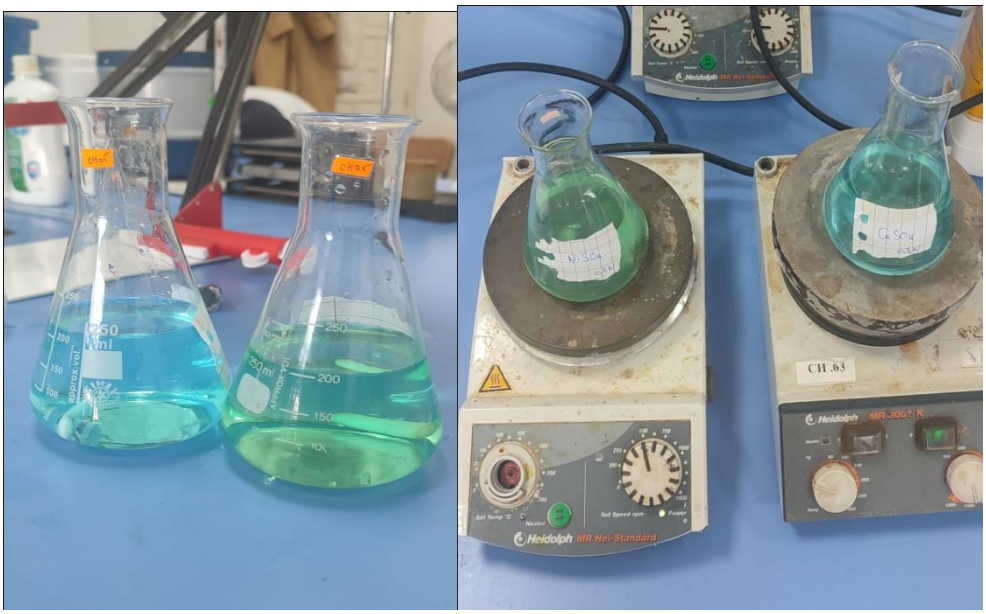


Figure IV.6. Contamination du sol par $NiSO_4$ et $CuSO_4$(Originale).



Figure IV.7. Le filtrat obtenu après la contamination (Originale).

- **Test de référence**

Ce test sert à mesurer l'absorbance du filtrat de chaque solution (1 g de sol avec 200 ml de $NiSO_4$ et de $CuSO_4$ respectivement afin de calculer la concentration initiale notée C_0

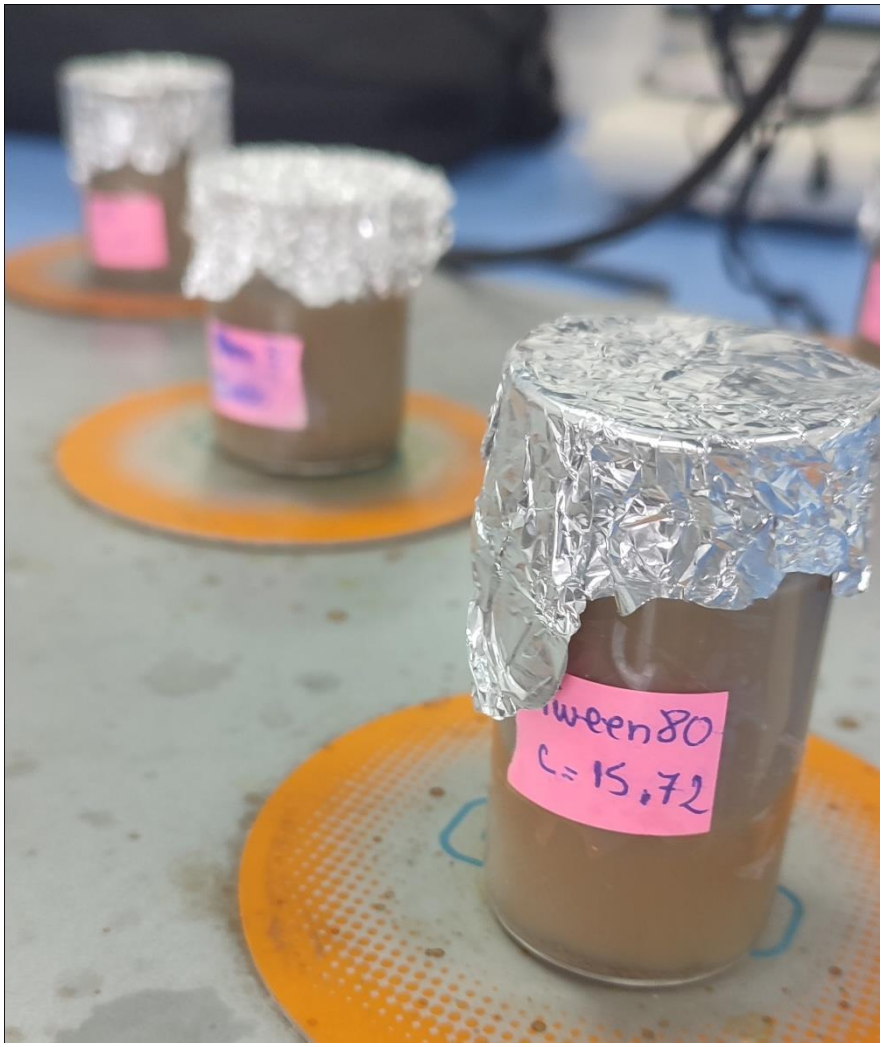
IV.5.1.2 Partie B : Décontamination du charbon par les tensioactifs

Le Sol sec a été utilisé avec l'ajout de différentes solutions de tensioactifs :

- Une solution de 10 ml de SDS à différentes concentrations « au-delà la CMC (5 g/l), à la CMC (2.307 g/l) et au-dessous la CMC (1 g/l) ».
- Une solution de 10 ml de biosurfactant à différentes concentrations « au-delà la CMC (6 mg/ml), à la CMC (4mg/ml) et au-dessous la CMC (1 mg/ml) ».

- Une solution de 10 ml de Tween 80 et Tween 60, et Tween 20.à différentes concentrations « au-delà la CMC (100mg/l), à la CMC (15.72 mg/l) et au-dessous la CMC (8 mg/l) ».

Chaque solution est agitée pendant 24 heures à température ambiante, puis filtrée. Le filtrat obtenu est ensuite analysé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible pour estimer son absorbance (Figure IV.11). Cette absorbance est utilisée pour calculer les concentrations correspondantes, notées $c_f{}'$, en utilisant la loi de Beer-Lambert (Annexe 5).



FigureIV.8. La décontamination du sol par les tensioactifs



Figure IV.9. Le filtrat obtenu après la décontamination par les tensioactifs (Originale).

- **Le pourcentage de récupération**

Après avoir les deux concentrations, on calcule le pourcentage de récupération en utilisant la

relation suivante :

$$\%de\ récupération = \frac{C_f - C_{f'}}{C_0} * 100$$

Avec :

$c_{f'}$: La concentration du filtrat après l'ajout de tensioactif.

c_f: La concentration du filtrat avant l'ajout de tensioactif.

C_0 :La concentration du filtrat a (t=0).

Chapitre V
résultats et discussion

V.2 Application environnementale des TA

V.2.1Etablissement des courbes d'étalonnage

- **Résultat**

Les solutions mères de $NiSO_4$ et de $CuSO_4$ ont été préparées conformément aux instructions précédentes, avec des masses moléculaires de 154.75 et 159.609 g/mol respectivement. Les longueurs d'onde maximales trouvées pour ces solutions sont de 393 nm et 809nm respectivement.

Par la suite, des solutions ont été préparées à partir de ces solutions mères à différentes concentrations dans le but de tracer une courbe d'étalonnage. Les résultats obtenus sont présentés dans l'Annexe 2, où la courbe DO = f(C) a été tracée. Ces résultats sont illustrés successivement dans les Figures (V.1 et V.2).

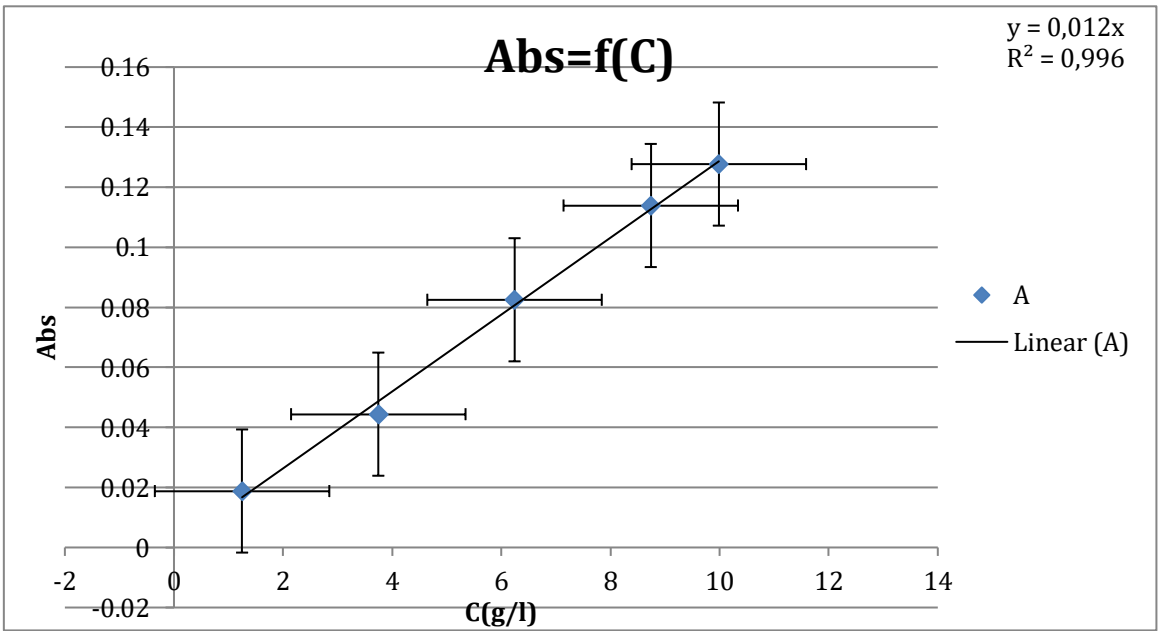


Figure V.1. Courbe d'étalonnage de$NiSO_4$

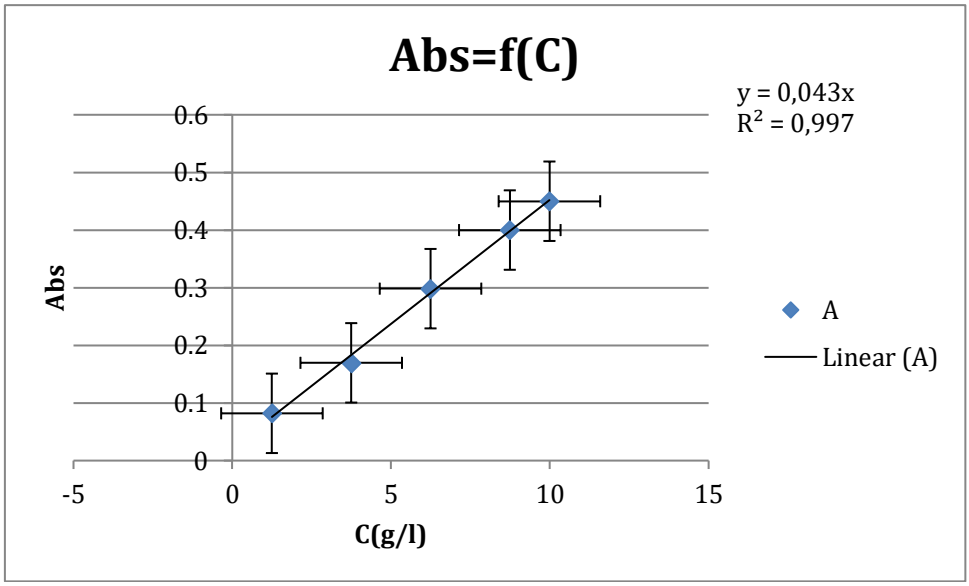


Figure V.2. Courbe d'étalonnage de $CuSO_4$.

➢ **Discussion**

- **Cas de sulfate de nickel**

L'interpolation linéaire de la courbe obtenue donne une droite qui passe par l'origine, qui obéit à laloi de Beert-Lambert (Eqt V.1).

$$A = log_{10}(\frac{l_0}{l}) = \varepsilon lc \qquad \text{(Eqt V.1)}$$

Les concentrations ont été calculées en utilisant la relation précédente (Eqt V.1) tel que :

A = εlC (Eqt V.1) Théoriquement

A= $tan\ tan\ \alpha * C$ (Eqt V.2) Graphiquement

A partir du graphe, εl=0.012 donc la relation devient :

A=0.012*C (Eqt V.3)

- **Cas de sulfate de cuivre**

L'interpolation linéaire de la courbe obtenue donne une droite qui passe par l'origine, qui obéit à laloi de Beert-Lambert (Eqt V.1), où :

A=0.042*C (Eqt V.4)

V.2.1.2 Partie A : Pollution par les ML

- **Résultat**

- **Test de référence**

Ce test a été fait afin de calculer la concentration initiale C_0 de $NiSO_4$ et de $CuSO_4$. Cette dernière correspondant à la valeur d'absorbance initiale c'est-à-dire à t=0, où elle est obtenue en appliquant (Eqt V.3) et (Eqt V.4). Les résultats trouvés sont mentionnés dans le tableau ci-dessous :

Tableau V.1. L'absorbance et la concentration du filtrat à (t=0)

	$NiSO_4$	$CuSO_4$
ABS	0.14972	0.5033
$C_0 \left(\frac{g}{l}\right)$	12.47	11.98

- **Calculs des concentrations**

Une étude a été réalisée afin d'obtenir la concentration du filtrat après 24 h d'agitation. Lesrésultats trouvés sont regroupées dans les tableaux suivants**:**

Tableau V.2 . La variation d'absorbance et de concentration du filtrat de ($NiSO_4$)

Echantillon	1
ABS	0.125
C_f (g/l)	10.41
% De pollution	83.41

Tableau V.3 . La variation d'absorbance et de concentration du filtrat de ($CuSO_4$)

Echantillon	2
ABS	0.478
C_f (g/l)	11.38
% De pollution	95

❖ **Discussion**

Il est intéressant de noter que la solution de $CuSO_4$. présente la plus grande absorbance, tandis que la concentration la plus élevée est obtenue avec la solution de. $NiSO_4$.

Le taux de pollution du sol par la solution de $CuSO_4$. est plus élevé que celui par la solution de $NiSO_4$ce qui s'explique par la capacité du sol, qui a une charge négative, à attirer les ions de charge positive [84]. L'affinité pour les substrats augmente d'une part avec la masse moléculaire de l'adsorbant (Mcu>Mni) [55], ce qui réduit la diffusion et donc l'adsorption de l'adsorbat. D'autre part, l'adsorption est plus intense pour les substances qui ont une affinité relativement plus élevée pour le soluté $CuSO_4$ et $NiSO_4$ que pour le solvant (eau) [85,86].

V.2.1.3 Partie B : Dépollution par les TA

Cinque types d'agents tensioactifs (TA) ont été utilisés pour éliminer les métaux lourds (ML), les quatre premiers étant de nature synthétique et le dernier étant d'origine

naturelle. Une comparaison de ces cinque agents tensioactifs a été réalisée pour évaluer leur efficacité et leur rendement d'extraction des métaux lourds présents dans le sol.

L'étude de la désorption des métaux lourds a été effectuée en utilisant des solutions de différents niveaux de concentration d'agents tensioactifs (TA), notées $C_{f'}$(à la CMC, au-dessus de la CMC et en dessous de la CMC). Ces concentrations ont été calculées en appliquant successivement les équations (Eqt V.3) et (Eqt V.4).

Lorsqu'on observe la variation des concentrations de SDS, on constate que le rendement de récupération diffère. La valeur la plus élevée est obtenue lorsque sa concentration est inférieure à la concentration micellaire critique. En revanche, pour le Tween 80, le rendement de récupération est plus élevé lorsque sa concentration dépasse la concentration micellaire critique. Par ailleurs, l'utilisation du biosurfactant s'est révélée significativement efficace lorsque sa concentration était inférieure à la concentration micellaire critique. Les résultats correspondants sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau V.4.La variation d'absorbance et de concentration du filtrat de solution de ($CuSO_4$) après 24 h d'agitation.

	SDS			Tween80			Biosurfactant		
C(g/l)	1.000	2.307	5.000	0.008	0.0157	0.100	0.010	0.040	0.060
Abs	0.04	0.036	0.02	0.019	0.026	0.032	0.0222	0.0601	0.050
Cf'(g/l)	0.95	0.85	0.47	0.45	0.6	0.76	0.528	1.430	1.19
% de récupération	87.06	87.78	91.06	91.23	89.98	88.64	90.65	83.05	85.05
% De sol non pollué	16.61	10.81	7.47	8.77	10.02	11.36	9.35	16.95	14.95

	Tween60			Tween20		
C(g/l)	0.008	0.0157	0.100	0.008	0.0157	0.100
Abs	0.050	0.011	0.02	0.03	0.027	0.045
Cf'(g/l)	1.190	0.26	1.66	0.7	0.64	1.07

%de récupération	85.05	92.82	81.13	89.14	89.64	86.06
% de Sol non pollué	14.95	7.18	18.87	10.86	10.36	13.94

Tableau V.5 .La variation d'absorbance et de concentration du filtrat des solutions de ($NiSO_4$) après 24 h d'agitation.

	SDS			Tween80			Biosurfactant		
C(g/l)	1.000	2.307	5.000	0.008	0.0157	0.100	0.010	0.040	0.060
Abs	0.052	0.029	0.014	0.022	0.030	0.023	0.04	0.082	0.07
$Cf'(\frac{g}{l})$	4.3	2.41	1.16	1.83	2.5	1.91	3.3	6.8	5.83

% de récupération	48.99	64.15	74.17	68.80	63.43	68.16	57.01	28.94	36.72
%de sol non pollué	51.01	35.85	25.83	31.2	36.57	31.84	42.99	71.06	36.28

	Tween60			**Tween20**		
$C(\frac{g}{l})$	0.008	0.0157	0.100	0.008	0.015	0.100
Abs	0.06	0.01	0.03	0.02	0.035	0.05
$Cf'(\frac{g}{l})$	5	0.83	2.5	1.6	2.9	4.16
% de récupération	43.38	76.82	63.43	70.64	60.22	50.12
% de sol non pollué	56.62	23.18	36.57	29.36	39.87	48.88

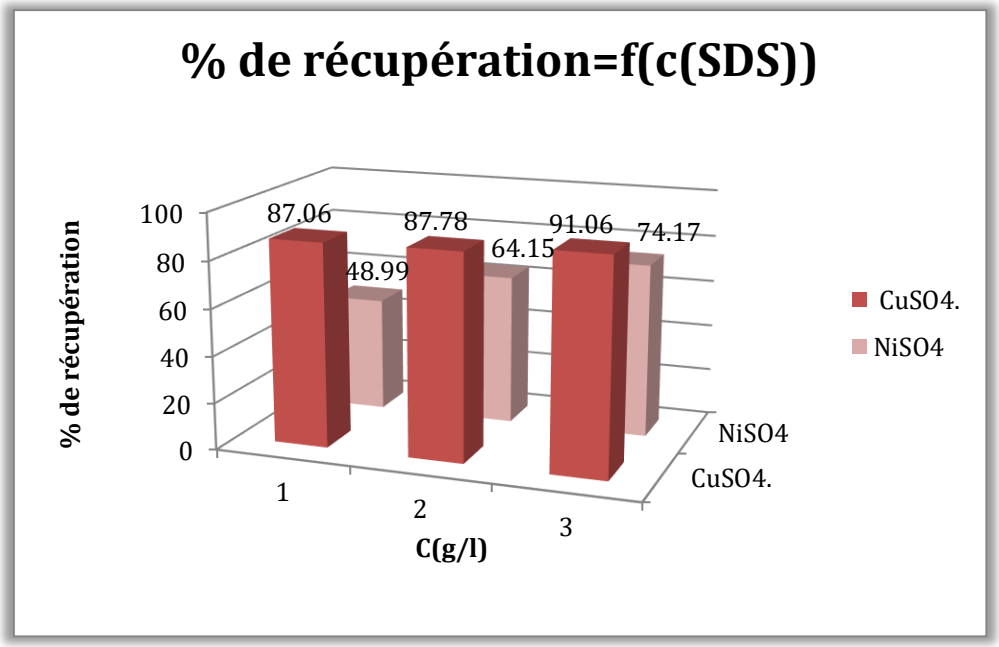


Figure V.3 : La variation de rendement de récupération de ($NiSO_4$) et de ($CuSO_4$) avec le SDS.

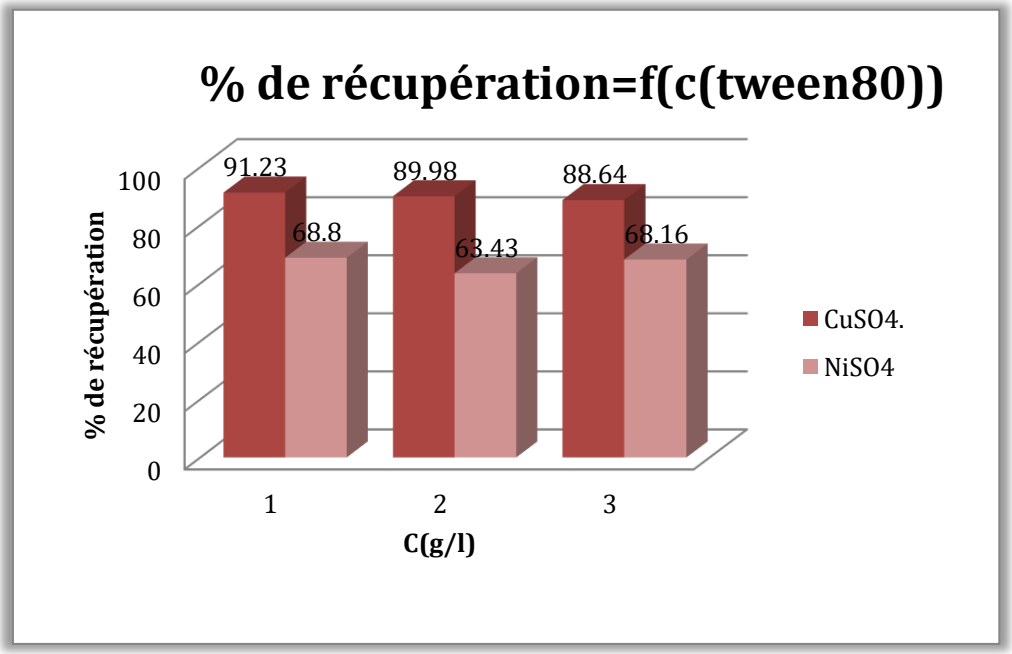


Figure V.4. La variation de rendement de récupération de ($NiSO_4$) et de($CuSO_4$) avec Tween 80.

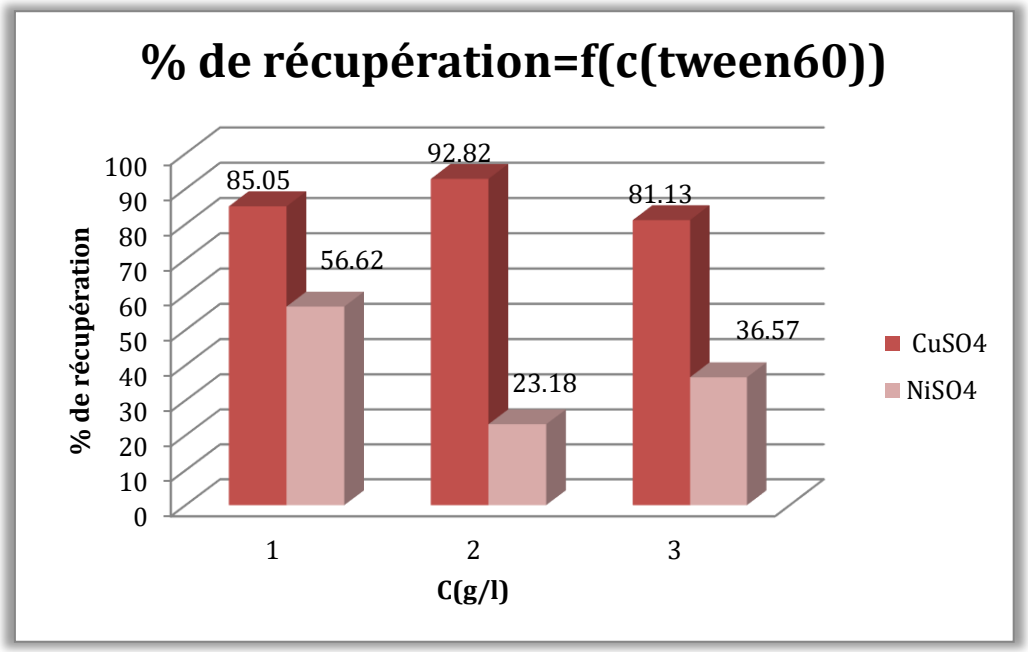


Figure V.5. La variation de rendement de récupération de ($NiSO_4$) et de($CuSO_4$) avec Tween 60.

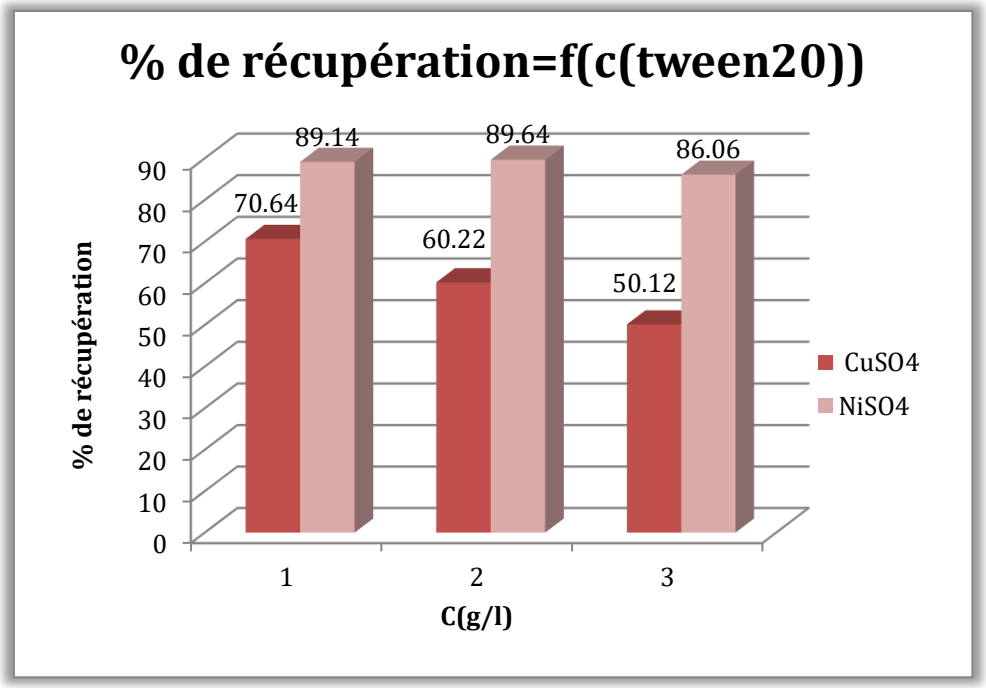


Figure V.6. La variation de rendement de récupération de ($NiSO_4$) et de($CuSO_4$) avec Tween 20.

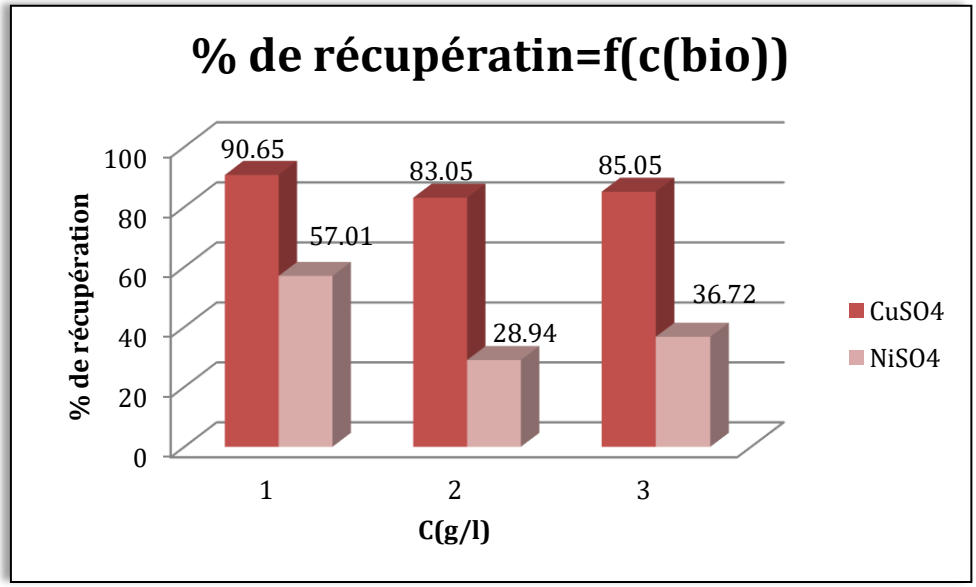


Figure V.7. La variation de rendement de récupération de ($NiSO_4$) et de ($CuSO_4$)avecbiosurfactant.

❖ **Discussion**

On constate que, lorsque la concentration du SDS est inférieure à la CMC (C< 2.703(g/l)), le pourcentage de récupération des ML présente un bon rendement où il augmente avec l'augmentation de la concentration finale du filtrat, tandis que le pourcentage du charbon non pollué va diminuer.
Lorsque la concentration de Tween 80 est supérieure à la CMC (C>15.72 (g/l)), on remarque que le rendement de récupération des ML présente la plus grande valeur. Par contre, celui du charbon non pollué prend la plus petite valeur.
On observe aussi qu'il y a un bon rendement de récupération des ML, seulement quand la concentration du biosurfactant est inférieure à la CMC (C<0.04 (g/l) de manipulation (c.à.d. pendant la récupération de l'acétone par distillation ou par le matériel luimême).
Par ailleurs, il a été signalé dans la littérature que même si la teneur en SDS est supérieur à la CMC, le comportement rhéologique ne sera pas très diffèrent de celui de l'eau. Par contre, si le surfactif est en coprésence avec un polymère, des interactions entre les deux molécules vont modifier le comportement d'écoulement ainsi que le comportement viscoélastique ; ce qui permet de dire que dans ce type de systèmes, la concentration du SDS aura un rôle déterminant (Kulicke et al (1993) ; Ma et cooper (2002) ; Bakshi et al. (2003))[87].

Conclusion générale

L'objectif de Notre travail est: étudier et comparer l'efficacité des tensioactifs dans le domaine de la remédiation environnementale, en particulier dans la dépollution des sols contaminés par les métaux lourds en utilisant un processus d'extraction par solvant.

Dans le cadre de cette étude de fin d'études, il est essentiel de mentionner les principaux phénomènes qui influencent l'efficacité des substances (SDS, Tween 80 et le Bio, Tween60, Tween20), à savoir la solubilisation, la désorption et le comportement des systèmes dispersés. Pour ce faire, nous avons suivi une méthodologie spécifique visant à déterminer laquelle de ces substances était la plus efficace.Les résultats obtenus dans la première partie indiquent que le sol est produit spécifiquement pour couvrir une surface interne bien que leur propriété a confirmé qu´il a permisd´adsorber le composé qui a un poids moléculaire plus élevé et qu'il a une faible solubilité, tel que le pourcentage de pollution de $CuSO_4$était 95% par contre pour le$NiSO_4$ était 83.41% etpar conséquent, l'adsorption est un processus où un solide est employé pour enlever une substancesoluble dans l'eau.

Après l'ajout d'un tensioactif, qu'il soit naturel ou synthétique, ionique ou non ionique, nous avons constaté que les propriétés de chaque type de tensioactif jouent un rôle crucial dans le processus de dépollution. En particulier, nous avons observé que le Tween 80 en combinaison avec le $NiSO_4$a donné un rendement de récupération élevé de 68,80% lorsque sa concentration dépassait la concentration micellaire critique (CMC). par contre celui de $CuSO_4$avec le Bioet le SDS, nous avons obtenu des rendements de récupération de 90.65% et 91.06% respectivement, avec une concentration inférieure à la CMC. Par conséquent, nous avons conclu que le biosurfactant était le meilleur agent de dépollution en raison de ses propriétés naturelles, biodégradables et non toxiques par rapport aux tensioactifs synthétiques. De plus, nos résultatsindiquent que le biosurfactant appartient à la même famille que le SDS, renforçant ainsi son efficacité.

Références bibliographiques

[1]S. BERKANI; « Traitement des eaux chargées en nickel par une bentonite algérienne », Thèsede Magistère, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, (2008/2009).

[2]M. ZAID BAKHTI ; « Couplage biosorption-filtration d'une biomasse mycélienne pour le traitement des eaux chargées en zinc », Thèse de Magistère, Ecole Nationale Polytechnique d'ALGER, (Décembre 2003).

[3]F. SEMADI; « Faisabilité du traitement des eaux Oued chargées en éléments traces métalliques
(ETM) par filtres plantés de macrophytes (phragmites australis) : cas de l'Oued MEBOUDJA–ANNABA-ALGERIE », Thèse de doctorat, Université BADJI MOKHTAR ANNABA,(2009/2010).

[4]A. VERDIN, A .LOUNES-HADJ SAHRAOUI et R. DURAND; « Les agents de la bioremédiation des sols pollués par les hydrocarbures polycycliques aromatiques », Laboratoire demycologie/phytopathologie/environnement (M.P.E.) –Calais Université du LITTORAL (U.L.C.O.)
-Côte d'Opale, Revue Francophone d'Ecologie Industrielle- N° 36 - 4e trimestre (2004).

[5]S. GHALI; « Etude de la carbonisation d'un précurseur végétal, Les noyaux d'olives. Utilisationdans le traitement des eaux », Thèse de Magistère, Université du 20 août 1955 – SKIKDA, (2008).

[6]M-L. Dupasquier, A. Nazari, F. Fontaine-Vive, X. Fernandez, J. Golebiowski ; « Formulation cosmétique, les émulsions »**,** Université de Nice Sophia Antipolis. http:ressources.unisciel.fr/formulation_cosmetique/co/formulations_1.html

[7]V. NETO; « Nouvelles méthodes d'élaboration de tensioactif glycosylés par métathèses croisée et cycloadition 1,3 dipolaire », Thèse de doctorat, Université de LIMOGES, N° 43 - 2007,(2007).[8]A. HADJ MOHAMED; « Etude des propriétés thermodynamiques d'un surfactant », Thèse deMaster, Université ABOU-BAKR BELKAID –TELEMCENE, (2013).

[9]J. LAVOUE, D. BEGIN, M. GERIN ; « La substitution des solvants par les nettoyants aqueux,Le dégraissage des métaux », Université de MONTREAL (2002).
[10]G. THOMELIN ; « Les tensioactifs dans les eaux douces et marines, Analyse, comportement,Ecotoxicologie », Université de LILLE, Repères océan (N° 9-1995).

[11]C. EPONE LINGOME ; « Nouveaux agro—tensioactifs glycolipidiques : synthèse, propriétés physico-chimiques et application en polymérisation », Thèse de doctorat, N° d'ordre :2011ISAL0150, (2011).

[12]ROMAIN BORDES; « Synthèse, physico-chimie et polymérisation de tensioactifs paires d'ions dérivés du norbornene », Thèse de doctorat, Université TOULOUSE III-Paul Sabatier, (2007).

[13]R. ANTÓN-SALAGER ; Thèse de doctorat, Université de Pau et des pays de l'ADOUR, FRANCE, (1992).

[14]J-L.WERTZ; « Aperçus sur les biotensiactifs et les biosolvants », Document Val Biom-Gembloux Agro-Biotech, (2012).

[15]F. RIVOAL et VIDAL; « Les cosmétiques ou produits d'hygiène corporelle »**,** Lycée saint –BORDEAX.

[16]C. RONDEL ; « Synthèse et propriétés de mélange de nouvelles molécules polyfonctionnelles lipopeptidiques tensioactives », Thèse de doctorat, Université de TOULOUSE, (2009).

[17]Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie; « Tensioactifs et oléagineux :
Etude sur les matières premières oléagineuses disponibles sur le marché européen pour la production de tensioactifs », Centre d'Angers, 2 square La Fayette – BP 406 – 49004 Angers Cedex 01, (2001).

[18]M-P. MATILDE; « Applications pharmaceutiques et cosmétiques des surfactants », Laboratoire de formulation, interfaces rhéologie et procèdes, Mérida VENZUELA, version 1, Université de LOS ANDES, N°F372-A, (1991).

[19]M. AGACH; « Synthèse et étude des propriétés structurales physico-chimiques et fonctionnelles d'oligoesters tensioactifs branchés à base d'acide succinique biosourcé et de glycérol », Thèse de doctorat, Université LILLE1, FRANCE, (2012).

[20]M. FENTOUS SIDI, T-A. BELHADJ; « Etude des interactions colorants-tensioactif : Application à la dépollution », Thèse de Master, MOHAMED BOUDIAF, ORAN, (2014).

[21]M-EL- H. BENHAMZA; « Nouvelle formulations pour peinture, résines et adjuvants à base
de tensioactifs biodégradables », Université 08 Mai 1945 GUELMA, Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux (LAIGM).

[22]K. K. SEKHON, et al; «Biosurfactant production and potential correlation with Esterase Activity, petroleum and environmental Biotechnology», (2012).

[**23]Page web:** Bitstream, «Biosurfactants: definition», www.shodhganga.inflibnet.ac.in, derrièreconsultation (28/05/2016).

[24] APARNA, A.; SRINIKETHAN, G.; HEDGE, S; « Effect of addition of biosurfactant produced by Pseudomonas ssp. on biodegradation of crude oil. In International Proceedings of
Chemical, Biological & Environmental Engineering. Proceedings of the 2nd International Proceedings of Chemical», Singapore, Singapore, 26–28 Volume 6, pp. 71–75, February (2011).

[25]Rita de Gàssia F.S.SILVA et al; « Applications of bio-surfactants in the petroleum Industryand the Remediation off Oil Spill INSS 1422-0067», International Journal of Molecular Sciences,
(2014).

[26]CAMPOS, J.M.; STAMFORD, T.L.M.; SARUBBO, L.A; Luna, J.M.; Rufino, R.D.; Banat, I.M.

[27]KAPADIA, S.G.; YAGNIK, B.N; « Current trend and potential for microbial biosurfactants».Asian J. Exp. Biol. Sci. 2013), 4, 1–8, (2013**)**.

[28]SANTOS, D.K.F.; Rufino, R.D.; Luna, J.M.; SANTOS, V.A.; Salgueiro, A.A.; SARUBBO,L.A; «Synthesis and evaluation of biosurfactant produced by Candida lipolytica using animal fatand corn steep liquor». J. Pet. Sci. Eng., 105, 43–50, (2013).

[29] P.G. De GENNES, C.TAUPIN, J.Phys.Chem, (1982), 86,2294.

[30]P.G de GENNES s, F.BROCHARD-WYART, D.QUERE; «Gouttes, bulles, perles, et ondes».Ed-Belin (PARIS), (2002).

[31]X. AUVRAY, T. PERCHE, C.PETIPAS, R.ANTHORE, M .J. MARTI, I. RICO, A. LATTES, LANGMUIR, (1992), 8,2675.

[32] A. CHAHOOPADHYAY, E. LONDON, ANAL, Biochem, (1984), 139,408.

[33] R.C.MAST, L.V.HAYNES, J.COLLOID INTERFACE Sci, (1975), 53, 35.

[34] C.L.MERSA, J.Phys.Chem, (1990), 94,323.

[35] M-S.RAMADAN, D.F.EVANS, R.LUMRY, J. Phys.Chem, (1983), 87, 4538.

[36] A.ORECCHIONI, F.PUISIEUX, M.SEILLER, « Notions de HLB et de HLB critique, les systèmes dispersés-vol 1 », Ed.Tec.et Doc, (1983) ,153.

[37] G. BENET, D .TATARSKY, J.Am.Oil.Chem.Soc, (1972), 49,499.

[38] G. E. PTROWSKI, R.J.VANATTA, J. Am. Oil Chem. Soc, (1973), 50,284.

[39] L. HOM.TAIH; « Détergents et produits de soins corporels », Ed.Dunod (PARIS), (1999),118.

[40]ASSADI, M.; TABATABAEE, M.S; «Biosurfactants and their use in upgrading petroleumvacuum distillation residue»: A review. Int. J. Environ. Res, 4, 549–572, (2010).

[41] L, J.M.; R, R.D.; CAMPOS-TAKAKIA, G.M.; SARUBBO, L.A; «Properties of the biosurfactantproduced by Candida Sphaerica cultivated in low-cost substrates». Chem. Eng. Trans, 27,67–72, (2012).

[42]I.GUERGOURI ;« Caractérisation des bactéries isolées de sols contaminés par les hydrocarbures (zone de Skikda) et productrices des biosurfactants », Thèse de Magistère, Université MENTOURI de CONSTANTINE, (2010).

[43]S. KADOUCHE; « Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux », Thèse de doctorat, Université Mouloud MAMMERI TIZI-OUZOU, (2013).

[44] Page web :« Les effets des métaux lourds sur l'environnement »http://www.senat.fr/rap/100- 2611.pdf. (14 /12/ 2007).

[45]J.BERTHELIN.PAUL-HENRI BOURRELIER; « Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion. Académie des sciences ». Rappel N°42. Technique et documentation, (1998).

[46]E. Foures; « Etude des mécanismes de biosorption des métaux lourds par des Biomasses fongiques industrielles en vue d'un procédé d'épuration des effluents aqueux contaminés », Thèse de doctorat de l'université Joseph Fourier-Grenoble, FRANCE. (1993).

[47] R. MOREL; « Les sols cultivés ». Lavoisier, PARIS (1996).

[48] M. DIETRICH; « Les métaux lourds et leurs effets sur la santé », conférence, l'Ecole Polytechnique de Zurich, (14 mai 1998).

[49]Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne; « Méthodes spectroscopiques d'analyse et de caractérisation », Les métaux lourds, Dossier SAM (1997).

[50]ROBERTIN, JUSTE C ; « Enjeux environnementaux et industriels- Dynamiques des éléments traces dans l'écosystème sol. In : spéciation des métaux dans le sol », les cahiers du club Crin, PARIS, (1999) p 15-37.

[51] A. KABATA-PENDIAS, H. PENDIAS; « Trace elements in soils and plants». LONDON(UK) CRC (1992) Press, 2nd Ed.

[52] G. CHAPMAN; « Toxicological considerations of heavy metals in the aquatic environment, intoxic materials in the aquatic environment». Orgon State University, WRI, Corvalis, OR, 1978.

[53] D.J.MITCHELL, S.R.WILD ET K.C JONES; « Arrested municipal solid waste incineratorfly ash as a source of heavy metals to the UK environnement » (1992).

[54]L. FISHBEIN; «Sources, transports and alterations of metal compounds: an overview. I.arsenic, beryllium, cadmium, chromium and nickel» (1981).

[55] N. SEDIRA; « Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes », Thèse de Magistère, Université Mohamed-Chérif MESSAIDIA S/A (2012/2013).

[56] H. MUFTAH El-NAAS, S Al-ZUHAIR, A ABU ALHAIJA; « Removal of phenol frompetroleum refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon», ChemicalEngineering Journal. U. A. E. 162 (2010) 997-1005.

[57] J. F. Blais, S. Dufresnes, G. Mercier ; « État du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels », Revue des sciences de l'eau 12, (1999) 687-711.

[58] R. PERRIN, S.P. SCHORFF; «Chimie industrielle, 2ème Edition Masson », Octobre (1997).

[59] Ministère fédéral allemand de la Coopération économique et du Développement; «Documentation pour l'étude et l'évaluation des effets sur l'environnement », (1987).

[60]F. MOHELLEBI ; «Analyse et régénération des huiles usagées », Thèse doctorat. Département Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, (Octobre 2001).

[61] L. LEVESQUE ; « Les micropolluants minéraux dans les eaux continentales et superficielles», Rapport N° 6, 1979).

[62] CD ROM encarta. (2002).

[63] D.H. THI MY; « Impact des métaux lourds sur les interactions plante/ver de terre/microflore tellurique », Thèse de doctorat, Université PARIS Est, (22 /02/ 2009).

[64] M.S. MENTOURI; « Elimination simultanée de la pollution des eaux usées traitées, par des procédés mixtes .Cas de la STEP Est de la ville de Tizi-Ouzou », Thèse de doctorat, Université MOULOUD MAMMERI de TIZI-OUZOU, (01/07/2012).

[65] W. LEMLIKCHI; « Elimination de la pollution d'oxydation et de Co- précipitation», Thèse de doctorat, Université Mouloud MENTOURI CONSTANTINE (2012).

[66] ABED LARBI; « Contribution à l'amélioration des techniques de traitement des eaux de surface (cas de la station de Boudouaou) », Thèse de Magister, Ecole Nationale Polytechnique, (28/06/2012).

[67] E. KOLLER; « Traitement des pollutions industrielles Eau, Air, Sols, Boues »,2éme Edition, (2009), pages (226-283).

[68] Page web : « Dépollution des sols », https://fr.m.wikipedia.org,wiki, dernière consultation le (24/03/ 2016).

[69] F.VANOBBERGHEN ; « La phytoremédiation en Wallonie : Evaluation du potentiel d'assainissement des sols contaminés en métaux lourds », Thèse de Master, Université Libre de BRUXELLES, (2009-2010).

[70] LE COMTE, P : « Les sites pollués, traitement des sols, et des eaux souterraines » .Edition, Tec et Doc, p.198, (1995).

[71] S. RAHAL ; « Application des tensioactifs et des systèmes micellaires de la remédiation environnementale», Thèse de doctorat (16/09/2015).

[72] A. LALLEMAND-BARRES; « Méthodes de dépollution des sols et des eaux pollués par les métaux », Service sol et sous-sol, Direction Technique de l'Ingénierie de l'Environnement B.P.6009-45060 ORLEANS CEDEX 2-FRANCE, (Février 1993).

[73] G. DERMONT ; « Sols pollués par les métaux lourds résultant de l'enfouissement de déchets industriels (Montréal, Canada): Géochimie, spéciation des métaux, et décontamination par flottation », Thèse de doctorat, Université du QUBEC, (2008).

[74] 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 de l'Eau, p. 177, (2004).

[75]S. J. MASTEN; S.H.R DAVIES; «Efficacy of in-situ ozonation for the remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated soils», J. Contam. Hydrol., 28, 327-335, (1997).

[76] COLIN, F; «Pollution localisée des sols et des sous-sols par les hydrocarbures et par les solvants chlorés», Académie des sciences, rapport n° 44, Editions Tec & Doc, 417 p, (2000).

[77] M. LECOMTE ; *« SDS, ou Sodium Dodécyl Sulfate »*, Cercle des Mycologues du Luxembourg belge asbl (M.L.B.), B-6840 NEUFCHATEAU, (dernière consultation le (22/05/2016).

[78] Page web : « TWEEN 80 Sigma Ultra », https : //www.sigmaaldtich.com.docs, (dernière consultation le (03/06/2016).

[79] L.TRIFI; « Dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) par les tensioactifs synthétiques et biologiques », Thèse de Master, Université de MEDEA, (2014/2015).

[80] S.RERHAT; « Synthèse et caractérisation d'un Biosurfactant par cellules libres et immobilisées sur un biopolymère .application environnementale», Thèse de Magistère, Université de MEDEA, (2011).

[81] A.BENAISSA ; « Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif », Thèse de doctorat, Université Mentouri CONSTANTINE, (2010/2011).

[82] Page web : «Vérités sur le sol et chélation des métaux lourds.»,https://fr.m.wikipedia.org,wiki, (dernière consultation le 03/06/2016).

[83] L. ROBERT, F. DARDEL ; «Adsorption J 2730, Traité Génie des procédés », (1988).

[84] DERGREMONTS, MEMOTO ; «Technique de l'eau, Lavoisier et Documentation ». (1989).

[85] M. CHABANI; « Etude de la stabilite des systèmes disperses », Thèse de doctorat, UniversitéMouloud MAMMERI de TIZI-OUZOU, (08/05/2012).

[86] H. BENBELKACEM, V. DESJARDIN, G. DUCOM, R. GOURDON; «Association de bioprocédés a d'autres procédés dans le traitement ex situ de déchets et sols pollués», Rapport final, ETUDE N° 04-0416/1A (Novembre 2006).

[87] P. HELD Ph. D., Lab Manager, Applications Department, BioTek Instruments, Inc., Winooski, VT; «Rapid Critical Micelle Concentration (CMC) Determination Using Fluorescence Polarization, Analysis of the Physical-Chemical Properties of Detergents», BioTek.

[88] H. BENBELKACEM, V. DESJARDIN, G. DUCOM, R. GOURDON; «Association debioprocédés a d'autres procédés dans le traitement ex situ de déchets et sols pollués», Rapport final,ETUDE N° 04-0416/1A (Novembre 2006).

[89] P. HELD Ph. D., Lab Manager, Applications Department, BioTek Instruments, Inc.,Winooski, VT; «Rapid Critical Micelle Concentration (CMC) Determination Using FluorescencePolarization, Analysis of the Physical-Chemical Properties of Detergents», BioTek.

Annexe 1 : Segmentation du marché mondiale des TA suivant les débouchés

Applcation	Volume mondial de production (10^3 tonnes)	Pourcentage (%)
Détergence ménagère	6160	56
Marché des industries techniques et agricoles	2970	27
Détergence industrielle	990	9
Hygiène corporelle et cosmétique	880	8

Annexe 2: La spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie est une méthode analytique qui repose sur l'absorption de la lumière par les substances à analyser. En effet, la lumière étant une onde correspondant à la vibration d'un champ électromagnétique et émettant des particules d'énergie lumineuses appelées photons. Cette vibration, en se propageant, décrit une courbe présentant un maximum et un minimum. La longueur d'onde caractérisée d'onde électromagnétique est définie par la distance séparant deux maximums ou deux minimums successifs. On distingue ainsi :

- Les rayons γ (de 0.005 à 0.025 nm).
- Les rayons X (de 0.025 à 100 nm).
- Les rayons UV (de 100 à 400 nm).
- La lumière Visible (de 400 à 800 nm).
- Les rayons IR (de 800 à 3000 nm).

Annexe 3 : La méthode pour déterminer les concentrations

La loi de Beer-Lambert :

La loi de Beer-Lambert sert à établir une relation entre l'absorbance, l'épaisseur de l'échantillon etla concentration des espèces absorbantes.

Cette relation s'écrit :

$$A = \frac{l_0}{l} = \varepsilon C l$$

Avec :

ε: Coefficient d'extinction (*.L).*

C : Concentration (mol/L)

l : Epaisseur de la cuve (cm), elle est égale à 1 cm.

l_0: Intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon (Lumière incidente)

I : Intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon (Lumière transmise)

La loi de Beer-Lambert n'est vérifiée que si les conditions suivantes sont respectées :

- Lumière monochromatique
- Solutions très diluées
- Pas de réflexion, diffusion ou fluorescence du faisceau incident.

❖ **Courbe d'étalonnage de $NiSO_4$:**

Echantillon	1	2	3	4	5
V(ml)	2.49	7.49	12.4	17.49	20
Abs	0.0188	0.0444	0.0825	0.1139	0.1277
C(g/l)	1.248	3.745	6.242	8.739	9.987

❖ **Courbe d'talonnage de$CuSO_4$:**

Echantillon	1	2	3	4	5
V(ml)	2.49	7.49	12.4	17.49	20
Abs	0.082	0.1696	0.2583	0.3500	0.4987
C(g/l)	1.248	3.745	6.242	8.739	9.987

Méthode de travail :

➢ **Élaboration des spectres :**

Dans cette étude, les spectres d'absorption UV-Visible ont été obtenus en utilisant des solutions très diluées, généralement de l'ordre de . Pour déterminer la concentration d'une solution, il est nécessaire de construire une courbe d'étalonnage correspondante.

➢ **Solvants utilisés :**

Les solvants utilisés dans les mesures d'absorption UV sont sélectionnés de manière à avoir une absorbance minimale. Les solvants couramment utilisés incluent l'eau (191 nm), l'éthanol (204 nm) et le n-hexane (201 nm). De plus, le solvant choisi doit être capable de dissoudre parfaitement le composé à analyser s'il est solide, ou être miscible avec le composé s'il est liquide. Dans le cas des mesures dans le domaine visible, des solvants incolores sont privilégiés afin de ne pas interférer avec les substances à analyser.

➢ **Techniques de mesure:**

- Pour les instruments à double faisceau, il est recommandé d'utiliser deux cuves identiques (de même nature et de même épaisseur) pour l'échantillon et la référence.

- Avant chaque mesure, il est important de rincer, nettoyer et sécher soigneusement la cuve pour éviter les contaminations et les rayures.
- Lors du remplissage des cuves, il est essentiel de veiller à ce qu'aucune bulle d'air ne se forme à l'intérieur, afin d'obtenir des mesures précises.
- Pour les mesures dans le domaine visible, il est recommandé d'utiliser des cuves en verre, tandis que dans le domaine UV, des cuves en quartz doivent être utilisées.
-Une fois remplie la cuve, elle est placée sur un support trouvé à l'intérieur de l'appareil.

- **Application : Détermination des concentrations :**

La détermination de la concentration d'une solution a lieu généralement en trois étapes

La première étape du protocole consiste à déterminer la longueur d'onde (λ max) correspondant à la valeur maximale d'absorbance à partir du spectre électronique de la substance. Voici les étapes à suivre :

1ére étape :

1. Réglez la plage de mesure d'absorption sur l'appareil.
2. Établissez une ligne de base en utilisant uniquement le solvant (par exemple, de l'eau distillée) et effectuez le balayage dans la plage souhaitée. Cette correction de la ligne de base permet d'éliminer l'effet d'absorption du solvant, similaire à l'étalonnage lors des pesées.
3. Remplissez la cuve avec le premier échantillon et enregistrez son spectre dans la plage de mesure souhaitée.
4. Déterminez la valeur de λ max de cet échantillon.

La deuxième étape du protocole consiste à établir une courbe d'étalonnage. Voici les étapes à suivre :

1. Importez la valeur de λ max obtenue lors de la première étape.
2. Déterminez l'absorbance (Abs) pour chaque solution ayant des concentrations connues (exprimées en g/l).

3. Tracez la courbe d'étalonnage en représentant l'absorbance en fonction de la concentration.

La troisième étape du protocole consiste à déterminer la concentration inconnue de la solution testée. Voici les étapes à suivre :

1. Déterminez l'absorbance de la solution testée.
2. Projetez cette valeur d'absorbance sur la courbe d'étalonnage établie précédemment.
3. La valeur de concentration correspondante sur la courbe d'étalonnage représente la concentration recherchée de la solution testée.

Annexe 4: Les matières et les matériels utilisés

Réactif	Forme chimique	Pureté	Origine
Tween 80	$C_{64}H_{124}O_{26}$	98%	Fluka
Tween 60	$C_{64}H_{126}O_{26}$	98%	Fluka
Tween 20	$C_{58}H_{114}O_{26}$	98%	Fluka
Sulfate de magnésium hyptahydraté	M gSO_4,7H_2O	99%	Reidel-de Haen
Sulfate de cuivre pentahydraté	CuSO_4,5H_2O	98%	Sigma-Aldrich
Sulfate de fer hyptahydraté	FeSO_4,7H_2O	99%	Reidel-de Haen
Sulfate de zinc hyptahydraté	ZnSO_4,7H_2O	99.5%	Riedel-de Haen
Sulfate de nickel hexahydraté	NiSO_4,6H_2O	99%	Sigma-Aldrich
Sulfate de manganèse hydraté	MnSO_4,4H_2O	99%	Reidel-de Haen

Instrument	Modèle	Origine
Etuve	D-91126 Schwa Bach FRG	Allemagne

Balance électronique	Sartorius	Allemagne
Agitateur	IKA-Mini MR	Allemagne
Spectroscopie UV-Visible Mini 1240	Shimadzu	JAPON

Annexe 5: Exemples d'applications des tensioactifs dans le secteur industriel.

Type d'activité	**Mode d'utilisation des tensioactifs**
Cuire	Propriétés mouillantes et détergentes pour la préparation des peaux au tannage
Matières plastiques	Dispersion de PVC, caractère antistatique
Métallurgie	Nettoyage et dégraissage des métaux, inhibiteur de corrosion
Peinture	Stabilisation des formulations, mouillage des pigments, ajoute un caractère hydrophobe aux peintures antirouilles
Textile	Lubrification des fibres, lavage et teinture des fibres traitées
Phytosanitaire et engrais	Maintien du conditionnement sous forme de granulés empêche l'agglomération des substrats