République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université de Médéa

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés et Environnement

Thèse de Doctorat

Spécialité : Génie des procédés

Présentée par

Rahal Soufiane

Application des tensioactifs et des systèmes micellaires dans la remédiation environnementale

Soutenu le 16/09/2015 devant le jury composé de :

Bouaziz Mohamed Nadjib	Professeur, Université de Médéa	Président
Issadi Rachid	Professeur, Université de Blida 1	Examinateur
El Hadi Djamel	MCA, Université de Blida 1	Examinateur
Moulai-Mostefa Nadji	Professeur, Université de Médéa	Directeur de Thèse
Khodja Mohamed	Directeur Recherche, CRD Sonatrach	Invité

Médéa, 2015

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة قدرة المتفاعلات السطحية على إزالة الهيدروكربونات من تربة ملوثة خلال عملية غسل في مفاعل مستمر. كمتفاعلات سطحية استعملنا دود يسيلبنزانسلفونات الصوديوم،(SDBS) دوديسيل كبريتات الصوديوم (SDS) ونوع يمثل الجيل الجديد من المتفاعلات السطحية ملقب بالمتفاعلات الممتدة(X-AES).

العمل المقدم هنا يتألف من ثلاثة أجزاء. أولا قمنا بدراسة امتزاز المفاعلات السطحية غير الأيونية وتأثيرها على ذوبان الهيدروكربونات البسيطة وأخرى معقدة وهي ديكان والنفط الخام على التوالي. بعدها درسنا باستخدام الرسوم البيانية الثلاثية تأثير عوامل مختلفة لتحديد الأنظمة المرشحة في المعالجة البيئية عن طريق فحص سلوك النظم (عامل الإذابة، حجم الحبيبات، ووجود الكحول والملح).

فالجزء الثالث، تم تحديد بعض الخصائص الفيز يوكيميائية والهيدروديناميكية للمفاعل المستمر. هذا المفاعل أستعمل لاحقا في عملية غسل مستمر لمعالجة التربة الملوثة بالنفط الخام. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها ان هيكل وCMC المتفاعلات السطحية لها تأثير على الذوبانية حيث نجد ترتيب الذوبانية كما يلي X-AES>SDBS>SDS. ومن جهة أخرى وأظهرت النتائج التآزر بين مختلف المعايير التي تمت دراستها. كما لحضنا أن استخراج النفط من التربة الملوثة باستخدام SDBSهو أكثر فعالية مقارنة SDS ب في وجود الكحول.

كلمات مفتاحية: هيدروكربونات، مفاعل السطحي، الإذابة، نظم، تربة ملوثة، معالجة.

Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier le pouvoir des tensioactifs à éliminer les hydrocarbures présents dans des sols contaminés en utilisant un procédé de lavage en continu. Nous avons utilisé comme tensioactifs le Dodécylsulfate de sodium (SDS), le dodécylbenzènesulfonate de sodium (SDBS) et un troisième qui représente une nouvelle génération de tensioactifs appelés tensioactif étendu (X-AES). Le présent travail comporte trois parties. En premier nous avons étudié l'effet des trois tensioactifs sur la solubilisation d'un hydrocarbure simple et un autre complexe à savoir le décane et le pétrole brut respectivement. Ensuite, nous avons étudié au moyen des diagrammes ternaires le comportement des différents systèmes micellaires afin d'identifier des systèmes candidats à la remédiation environnementale par l'examen de divers paramètres (solubilisation, granulométrie, présence d'alcool et d'un sel). Dans la troisième partie, quelques propriétés hydrodynamiques et physico-chimiques de différents sols ont été déterminées. Les sols caractérisés ont été contaminés par le pétrole brut pour être utilisés dans un lavage en continu. Les résultats obtenus lors de cette étude ont démontré que la structure et la CMC des tensioactifs à un effet remarquable sur le pouvoir de solubilisation, l'ordre de solubilisation des deux types d'hydrocarbures est X-AES>SDBS>SDS. Et même démontrent les potentialités des trois tensioactifs dans la dépollution des sols contaminés par le pétrole brut, et ont montré la synergie qui existe entre les différents paramètres étudiés. L'extraction des hydrocarbures à partir du sol pollué en utilisant le tensioactif SDBS est plus efficace par rapport au SDS en presence de l'alcool.

Mots clés : Hydrocarbures, tensioactif, solubilisation ; systèmes micellaires ; sol contaminé, dépollution.

Abstract:

The objective of this work is to study the power of surfactants to remove hydrocarbons from contaminated soil during a continuous washing process. We used as surfactants Sodium dodecyl sulfate (SDS), Sodium dodecyl benzenesulfonate (SDBS) and the third one represents a new family of surfactants whose name is extended surfactant (X-AES). The present work is composed of three parts. First we studied the effect of the three surfactants on the solubilization of a simple and a complex hydrocarbons namely decane and crude oil respectively. Then, we studied using the ternary diagrams the phase behavior of different micellar systems to identify by the examination of various parameters (ternary diagram, solubilization parameter, size, electrical conductivity, presence of alcohols and a salt) a suitable system for the environmental remediation. In the third part, some hydrodynamic and physicochemical properties of different soils were determined. The characterized soils have been contaminated by crude oil then used in a continuous washing process. The results obtained in this study have shown that the structure and the CMC of surfactants have a remarkable effect on the solubilization power, the order of solubilization of both types of hydrocarbons is X-AES > SDBS > SDS. And even demonstrate the potential of three surfactants in the remediation of soils contaminated by crude oil, and showed the synergy between the various studied parameters. The extraction of hydrocarbons from contaminated soil using the surfactant SDBS is more effective compared to the SDS in the presence of alcohol.
Key words: Hydrocarbons, Surfactant, solubilization; micellar systems; contaminated soil, Cleanup.

Remerciements

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

J'adresse mes sincères remerciements en premier lieu à mon directeur de thèse, le Professeur Moulai-Mostefa Nadji pour ses conseils, ses orientations, ses encouragements, sa disponibilité et sa confiance en moi. Qu'il trouve ici ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier aussi M^{me} Khalladi Razika pour ses conseils, ses discussions enrichissantes, ses orientations et ses encouragements.

Je remercie vivement Monsieur Bouaziz Mohamed Nadjib, Professeur de l'Université de Médéa pour l'intérêt qu'il a accordé à ce travail en acceptant de le juger et de présider le jury.

Mes remerciements s'adressent également au Professeur Issaadi Rachid et au Docteur El Hadi Djamel de l'Université de Blida 1, pour avoir accepté de juger ce travail et de faire partie du jury de cette thèse.

Je remercie également Monsieur Khodja Mohamed, Directeur de recherche au CRD-Sonatrach de Boumerdes pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

Je tiens à remercier, Monsieur Belkacem Mohamed, Professeur à l'USTHB, pour m'avoir permis d'utiliser le matériel d'analyse.

Je tiens à remercier aussi tous ceux qui ont contribué de loin ou de près à la réalisation de ce modeste travail.

Enfin, je remercie, toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu durant la réalisation de cette thèse.

DEDICACES

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

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

***A** ma mère **FATIHA** pour la prière quotidienne.*
Sans oublier ma femme **HADJER**
Mon frère **Mohamed** et mes sœurs **AKILA ET IMENE.**
A toute la famille **Rahal Et Chiker**

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

Liste des Abréviations

ADEME Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie

BPC Biphényles polychlorés

BRGM Bureau de recherche géologique et minières

CMC Concentration micellaire critique

CoTA Co-Tensioactif

HAP Hydrocarbures aromatiques polycycliques

HC Hydrocrabure

HLB Balance hydrophile lipophile

LCPE Loi Canadienne sur la Protection de l'Environnement

MO Matière organique

MSR Rapport molaire de solubilisation

NAPL Non Aqueous Phase Liquid (Liquide non aqueux)

OE Oxyde d'éthylène

PO Groupe polypropylène-oxyde

SDBS Dodécylbenzènesulfonate de sodium

SDS Sulfate dodécyl de sodium

SEAR Remédiation assistée des aquifères par surfactants

TA Tensioactif

TPH Hydrocarbures pétroliers totaux

WSR Le taux de solubilisation de masse

X-AES Tensioactif étendu (l'éther alkyl-sulfates de polypropylène oxyde)

Km Coefficient de partage de l'eau des micelles

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

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

I. 1.1 Introduction…….....01

I. 1.2 Définition des hydrocarbures……..…….....01

I.4. 3. Types et classifications des hydrocarbures …….....02

I.4.4. Pollution de l'environnement par les hydrocarbures……...03

I.4.4.1. Types de polluants……03

I.4.4.2. Impact des hydrocarbures sur l'environnement…….…….....….....03

I.1.5 Pollution des sols par les hydrocarbures……03

I.1.5.1.1 Le sol……03

I.1.5.1.2 La structure du sol…….04

I.1.5.2 Migration des hydrocarbures dans les sols…….05

I.1.5.2.1. Mécanisme de piégeage…….06

I.1.5.2.2 Paramètres influençant la migration des hydrocarbures……...07

I.1.5.2.3 Problématiques de pollution des sols par les hydrocarbures…….....08

I.1.6. Evaluation des sites pollués……..…….....09

I.1.7. Méthodes de remédiation des sols pollués par les hydrocarbures……..09

I.1.7. 1 Traitement par remplacement…….....10

I.1.7.2 Traitements physico-chimiques……...10

I.1.7. 2. 1. Traitements thermiques…….10

I.4.7. 2. 2. Traitements physiques……....11

I.4.7.2.3. Traitements chimiques……..12

I.1.7. 3 Traitements biologiques…….12

I.2. GENERALITES SUR LES TENSIOACTIFS……...13

I.2.1. Introduction……...13

I.2.2. Definition……14

I.2.3. Types De Tensioactifs……14

I.2.4. propriétés fondamentales des tensioactifs……...17

I.2.4.1. Structure amphiphile…….17

I.2.4.2. Balance hydrophile lipophile (HLB)……18

I.2.4.3. Association et micellisation……...18

I.2.4.3.1. Morphologie des agrégats……..19

I.2.4.4. Solubilité…….20

I.2.4.4.1. Point de Krafft……20

I.2.4.4.2. Point de Trouble…….21

I.2.5. Adsorption…….22

I.2.6. Solubilisation…….23

I.2.7. Autres propriétés des tensioactifs……24

I.2.8. Domaines d'application des tensioactifs:……24

I.3. LES MICROEMULSIONS ET LES SYSTEMES MICELLAIRES

I.2.1. Introduction……..25

I.2.2. Généralités……26

I.2.3. Les microémulsions……..26

I.2.3. Représentation schématique des microémulsions…….27

I.2.4. caractéristiques des microémulsions……..28

I.2.5. Théorie de Winsor ……...28

I.2.6.Représentation d'un système ternaire ou quaternaire……..29

CHAPITRE II MATERIELS ET METHODES

II.1.Introduction……..33

II.2. Propriétés des produits utilisés……..33

II.2.1 les tensioactifs……33

II.2.2.2 Décane…….....35

II.2.2.3.Le Pétrole Brut..…….....36

II.2.2.4 Les Alcools……..36

II.2.5.Autres Produits…….....37

II.2.2.6. Sable…..……..37

II.3. Méthodes……..38

II.3.1. Mesure de la tension superficielle et la CMC……....38

II.3.1.1. CMC de tensioactifs……..39

II.3.2 Solubilisation des hydrocarbures par les tensioactifs……41

II.3.3. Formulations des microémulsions et Diagramme de phase…….41

II.3.4. Caractérisation des microémulsions…….....42

II.3.5.détermination des propriétés des sables…….....42

II.3.5.1.Masse volumique absolue……..42

II.3.5.3. Granulométrie……..…43

II.3.5.4 Taux d'humidité……43

II.3.6. Etude experimentale en système dynamique (en colonne)…….....44

II.3.6.1. Description de l'installation expérimentale…….....44

II.4.2 Procédure expérimentale…….....45

II.4.3 Caractérisation de la colonne de sol…….....45

II.4.3.2 Conductivité hydraulique et perméabilité……..45

II.6.2. Procédé de dépollution …..…….....46

II.6.2.1. Lavage en colonne d'un sol pollué par le pétrole…….….46

IV .6.2.2 Détermination de la demande chimique en oxygène…….....47

II.5 Estimation des rendements d'élimination……..…....47

CHAPITRE III SOLUBILISATION DES HYDROCARBURES PAR LES TENSIOACTIFS ETENDUS ET ANIONIQUES

III.1. Introduction …….....49

III.2. Solubilisation des hydrocarburespar les tensioactifs……49

III.3. Conclusion…….....58

CHAPITRE IV FORMULATIONS DES MICROEMULSIONS A BASE D'HYDROCARBURES ET DE TENSIOACTIFS IONIQUES

IV.1. Introduction…….....59

IV.2. Aspect visuel et caractérisation des diagrammes pseudo ternaires……..59

IV.3. Paramètre de solubilisation……..65

IV.4. Les volumes de phase relative (VPR)…….....70

IV.4.1. Effet de la salinité…….…..70

IV.4.2. Effet de la teneur en eau…….....70

IV.5. Analyse granulométrique……..…...73

IV.6. Conclusion……76

CHAPITRE V REMEDIATION DES SOLS POLLUES PAR DES HYDROCARBURES EN UTILISANT DES TENSIOACTIFS ANIONIQUES

V.1 Introduction …….....78

V.2 Caractéristiques du sol……...78

V.3 Distribution granulométrique du sol ……...78

V.4 Détermination de la masse volumique et de la porosité du sol……...80

V. 5 Caractérisation de la colonne de traitement en continue……..80

V.5.1 Perte de charge dans la colonne…….....80

V.5.2 Détermination des propriétés hydrodynamiques……..……82

V.5.3 Détermination du nombre de Reynolds …….82

V.6.Lavage en colonne d'un sol contamine par le pétrole……..83

V.6.1 Effet de l'âge de la pollution ……...86

V.5.2.Rendement de dépollution…….....88

V.6. Conclusion…….....90

CONCLUSION GENERALE

Liste des figures

Figure. I.1 : milieux poreux consolidés……...05

Figure. I.2 : milieux poreux non consolidés……05

FigureI.3 piégeage des hydrocarbures dans un milieu poreux…….06

Figure I.4 : Schéma représentatif d'une molécule de tensioactif……..14

Figure.I.5. schéma d'un tensioactif étendu…….....17

Figure I.6. Evolutions de différentes propriétés physico-chimiques d'une solution en fonction de la concentration en tensioactifs……..19

Figure I.7. Exemples de structures formées par des molécules de tensioactif……..20

Figure I.8. Diagramme de phases du système eau-tensioactif ionique…….21

Figure I.9. Diagramme de phases d'un système eau-tensioactif non ionique……...22

Figure I.10. Modes d'adsorption du tensioactif…….....23

FigureI.11. solubilisation de l'huile dans une solution tensioactive……....23

Figure I.12. Structure des microémulsions…….....27

Figure I.13. Représentation des types de microémulsions……...27

Figure I.14. representation des energie d'interactions a l'interface entre les differents composés……...28

Figure. I.15. Représentation d'un diagramme ternaire……....29

Figure. I.16. Représentation d'un diagramme Pseudo-ternaire……...30

Figure .I.17. Paramètre influençant la transition des microémulsions…….....31

Figure II. 1 Formule semi développée d'une molécule de X-AES……....33

Figure II. 2 Formule semi développée d'une molécule de SDS…….34

Figure II.3 Formule semi développée d'une molécule de SDBS……....34

Figure.II.4 Structure chimique de décane……...35

Figure II.5 sable utilisé……...38

Figure .II.6. Évolution de la tension de surface par rapport à la concentration totale en tensioactif(C)…….39

Figure .II.7 Les éprouvettes de mesure……....42

Figure .II.8 série des tamis…….....43

Figure .II. 9 Schéma de l'installation expérimentale…….....44

Figure II.10 Caractéristiques de la colonne utilisée……..…...45

Figure .III.1 Evolution de la solubilisation de Décane par des agents tensioactifs pour 3 CMC…….....51

Figure III.2 Evolution de la solubilisation de Décane par des agents tensioactifs pour 10CMC…….....52

Figure III.3. Evolution de la solubilisation de pétrole brut par des agents tensioactifs pour 3 CMC……...52

Figure III.4 Evolution de la solubilisation de pétrole brut par des agents tensioactifs pour 10 CMC……..53

Figure III.5. Effet de la concentration de tensio-actifs sur la solubilisation de décane……..55

Figure III.6. Effet de la concentration de tensio-actifs sur la solubilisation de pétrole……..56

Figure III.7. Arrangements tensioactif dans(a) couche interfacial, (b) Micelle(I_{SW}: Interactions tensioactif-eau, I_{SO}: Interactions tensioactif-huile)…….**.....**58

Figure IV.1 Formulations des microémulsions à différentes teneurs en sel……59

Figure IV.2 Formulations des microémulsions à différentes teneurs en sel pour le pétrole brute……..60

Figure IV. 3 : Diagrammes pseudo-ternaires obtenus avec SDS et SDBS à différents concentration de sel et en présence de pentanol et butanol pour le decane……..63

Figure IV. 4:Diagrammes pseudo-ternaires obtenus avec SDS et SDBS à différents concentration de sel et en présence de pentanol pour le pétrole brute……..64

Figure IV.5 Variation de paramètre de solubilisation en fonction de salinité en présence SDS et décane a différente teneur en eau……..66

Figure IV.6 Variation de param ètre de solubilisation en fonction de salinité en présence SDBS et décane a différente teneur en eau……..…...67

Figures IV 7 variation de paramètre de solubilisation en fonction de a différente teneur en eau……..68

Figures IV 8 variation de paramètre de solubilisation en fonction de salinité a différente teneur en eau …….....69

Figure. IV.9 variation de VPR en fonction de salinité en présence de SDBS a différente teneur en eau: A1 37.5% d'eau, A2 50 % d'eau, A3 60 % d'eau…….71

Figure. IV.10 variation de VPR en fonction de salinité en présence de SDS à différente teneur en Eau: B1 37.5% d'eau, B2 50 % d'eau, B3 60 % d'eau……..……...72

Figure IV.11 variation de volume % en fonction de la taille des gouttelettes a différentes teneur en sel en présence de SDBS pour un melange de 50%E/50%H……...73

Figure IV.12 variation de volume % en fonction de la taille des gouttelettes a différentes teneur en sel en présence de SDS pour un melange de 50%E/50%H……..**.....**73

Figure. IV 13 variation de volume % en fonction de la taille des gouttelettes a différentes teneur en sel en présence SDS et pour un melange de 50%E/50%H……..…74

Figure. IV 14 variation de volume % en fonction de la taille des gouttelettes a différentes teneur en sel en présence SDBS et pour un melange de 50%E/50%H……...74

Figure. IV 15 variation de volume %en fonction de la taille des gouttelettes a différentes teneur en eau en présence SDS……75

Figure. IV 16 variation de volume %en fonction de la taille des gouttelettes a différentes teneur en eau en présence SDBS……..**.....**75

Figure. IV 17 : variation de volume %en fonction de la taille des gouttelettes a différentes teneur en eau en présence SDBS**.....**76

Figure. IV 18 : variation de volume %en fonction de la taille des gouttelettes a différentes teneur en eau en présence SDS……..76

Figure .V.1.Tamisat et refus de sable Adrar…….**....**79

Figure .V.2.Tamisat et refus de sable Ouargla……....76

Figure V.3. Evolution du gradient pression linéaire en fonction De débit d'écoulement…....81

Figure V.4. Evolution du gradient pression linéaire en fonction De débit d'écoulement…....81

Figure V.5. Evolution de taux de dépollution en fonction de temps pour le sable d'ADRAR en présence de SDBS et CTA……...……...84

Figure V.6. Evolution de taux de dépollution en fonction de temps pour le sable d'ADRAR en présence de SDS et CTA ……...…….85

Figure V.7. Evolution de taux de dépollution en fonction de temps pour le sable d'Ouargla en présence de SDBS et CTA ……...85

Figure V.8. Evolution de taux de dépollution en fonction de temps pour le sable d'Ouargla en présence de SDS et CTA …….86

Figure V.9. La masse de pétrole récupéré pour le sable Ouargla(SDBS) (SDBS)……..85

Figure V.10. La masse de pétrole récupéré pour le sable Ouargla(SDBS) (SDS)……...85

Figure. V.11. Rendement de Lavage en continu Sable d'Adrar…….....89

Figure .V.12. Rendement de Lavage en continu Sable de Ouargla……89

Liste des tableaux

Tableau .I.1.1. Différentes classes des tensioactifs ……..……16

Tableau II.1 : Propriétés du X-AES……...34

Tableau II.1 Propriétés du sulfate dodecyl de sodium……..……....34

Tableau II.2 : Propriétés du Le dodecyl benzène sulfonate de sodium (SDBS)……....35

Tableau II.3 Caractéristiques physiques du décane ……..……..……..35

Tableau II.4. Caractéristiques du pétrole……..……...36

Tableau II.5. Caractéristiques physiques du butanol-1……..36

Tableau II.7. Caractéristiques du pentanol……37

Table II.8. Caractéristiques des agents tensioactifs choisis……40

Table III.1 Coefficients de transfers de masse, les rapports massiques de solubilisation, les coefficients de corrélation et les coefficients de partage de Décane……...54

Table III.2. Coefficients de transfers de masse, les rapports massiques de solubilisation, les coefficients de corrélation et les coefficients de partage de pétrole brut…….54

Tableau V.1 propriétés physico-chimique des sables utilisés……78

Tableau .V.2 Les valeurs des masses volumiques et porosités des sables utilisés……..….80

Tableaux V.3.Les valeurs de la conductivité hydraulique K_H et de la perméabilité *k*……...82

Tableau V.4 Valeurs du nombre de Reynolds obtenues pour différents débits……....83

Introduction Générale

Introduction Générale

De tout temps, l'homme a ressenti un besoin urgent pour comprendre et entamer des recherches afin d'étudier et d'acquérir une vision scientifique des phénomènes qui se déroulent dans notre monde. À cet effet, il a donc développé et inventé des sciences telles que la chimie et la physique, mais il ne s'est pas limité à ce stade dans le but de découvrir de nouvelles propriétés de la matière, sachant que d'autres chercheurs se sont intéressés seulement à l'aspect financier, ce qui a été à l'origine de la naissance et de la production des tensioactifs à une échelle industrielle [1-3].

Un tensioactif appelé aussi surfactant, est défini comme étant un composé dont la molécule possède deux parties ayant des propriétés antagonistes. Une partie hydrophile, soluble dans l'eau et insoluble dans l'huile, l'autre hydrophobe, soluble dans l'huile et insoluble dans l'eau. Ces produits sont utilisés dans différentes applications très importantes notamment, la récupération assistée du pétrole et la remediation environnementale.

La prise de conscience des enjeux environnementaux a fortement progressé en Algérie et dans le monde, ces dernières années. Et en parallèle, la demande en produits pétroliers ne cesse de croitre quotidiennement vis-à-vis de la demande énergétique due à l'augmentation de la consommation personnelle et industrielle [4-6].

Le phénomène de pollution par les hydrocarbures a une importance de plus en plus grande sur les plans environnemental, sanitaire et économique. Cette pollution peut avoir un impact soit direct soit indirect, sur la santé humaine et l'équilibre des écosystèmes, où la qualité des sols peut être également altérée. Les effets dévastateurs de l'industrialisation pétrolière et son impact ont été évalués sur l'environnement. En effet, de nombreux dégâts réels ont été constatés lors d'accidents et des rejets ou de déversements volontaires, pouvant entraîner des catastrophes écologiques irréversibles [7-8].

Le devenir des hydrocarbures dans l'environnement est un sujet d'une grande importance, car ces composés sont hautement toxiques, même à de faibles concentrations. En effet, à cause de leur forte hydrophobicité, les processus d'atténuation naturels dans le sol, tels que la dégradation biotique ou abiotique, la volatilisation, l'absorption par les plantes et la photo-oxydation, ne peuvent faire face à ce genre de polluants [9-11].

Il est important de noter que la majeure partie des travaux sur les processus de remédiation ont constaté que la solubilisation est le meilleur mécanisme pour éliminer les substances huileuses dans les sols contaminés. Ces problèmes de contamination ont attiré des intérêts particuliers dans les dernières décennies et présentent encore un défi pour les scientifiques et les ingénieurs [10-13].

En général, l'utilisation d'un système micellaire nécessite l'étude du comportement du système tensioactif-huile-eau et l'effet de l'agent tensioactif sur la solubilisation d'huile [1].

Dans la récupération du pétrole ou dans le cas d'un dégât de déversement des hydrocarbures, une grande quantité restera dans les interstices de la roche poreuse. Ces gouttelettes d'huile sont piégées dans les pores par capillarité [2]. Le déplacement de l'huile résiduelle nécessite de très faibles tensions interfaciales entre les phases dans les pores de sorte que les forces capillaires résistantes peuvent être réduites [3-5].

En raison des lacunes encore existantes au niveau scientifique sur la fiabilité des tensioactifs dans le traitement des sols contaminés par des hydrocarbures et, aussi pour des raisons économiques et environnementales liées au développement incessant de la consommation en hydrocarbures, nous nous sommes intéressés à l'étude de la dépollution des sols contaminé par le pétrole.

L'objectif de cette thèse est l'étude de l'efficacité et le pouvoir des tensioactifs et les systèmes micellaires à éliminer les hydrocarbures présents dans des sols contaminés en utilisant un procédé de lavage en continu. L'application de ce procédé nécessite une étude du comportement du système ternaire eau-huile-tensioactif et pseudo-ternaire eau-huile-tensioactif-cotensioactif en termes de solubilisation.

Les agents de surface utilisés sont des tensioactifs anioniques, à savoir le dodécylsulfate de sodium (SDS) et le dodécylbenzènesulfonate de sodium (SDBS). Un troisième tensioactif anionique est utilisé ; il représente une nouvelle génération de produits appelés tensioactifs étendus (X-AES). Ce sont des tensioactifs qui possèdent des propriétés intéressantes grâce à leurs structures amphiphiles. Ils sont généralement utilisés pour augmenter les solubilités des huiles tels que le décane et le pétrole brut dans les solutions aqueuses et en même pour la formulation de microémulsions. Ces molécules amphiphiles ont fait l'objet de plusieurs études [24-29]. Les mélanges huile-X-AES ont été intensivement étudiés ces dernières années à cause des applications qui peuvent en être faites [24-29].

Cette thèse est structurée en cinq chapitres. Le premier chapitre est dédié à une revue bibliographique sur les tensioactifs, les systèmes micellaires et les microémulsions ainsi que des généralités sur les milieux poreux et la pollution des sols par les hydrocarbures et les méthodes de remédiation utilisées.

Le deuxième chapitre résume et regroupe les différents matériels, produits et méthodes d'analyse utilisées, ainsi que les démarches expérimentales sur la solubilisation des hydrocarbures par les tensioactifs anioniques, la formulation des systèmes micellaires et la dépollution des sols contaminés par le pétrole.

Le troisième chapitre est consacré aux résultats obtenus lors de l'étude des interactions et l'effet des tensioactifs sur la solubilisation des hydrocarbures dans une large gamme de concentrations.

Le quatrième chapitre est consacré à la formulation et la caractérisation des microémulsions et l'étude des comportements des systèmes micellaires afin d'identifier des systèmes candidats à la remediation environnementale.

Et on termine avec le cinquième chapitre sur les résultats d'une application directe de la dépollution des milieux poreux contenant trois types de sables contaminés avec le pétrole brut en utilisant la méthode de lavage en continu.

Il faut souligner que ce travail est mené dans le Laboratoire Matériaux et Environnement (LME) sis à l'Université de Medea ; il s'inscrit dans une thématique de recherche déveoppée dans le Laboratoire.

Chapitre I
Eléments de Bibliographie

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

I. 1.1 Introduction

Les polluants pénètrent dans l'environnement directement à la suite des accidents de déversements, durant le transport, les fuites de stockage ou d'entreposage des déchets des sites ou des installations industrielles [1]. Les problèmes associés à la dépollution des sites contaminés par le pétrole ont démontré qu'il y a un besoin de développer des technologies de dépollution qui sont réalisables, rapides et déployables dans un large éventail de paramètres physiques. Tout le monde reconnaît les dangers potentiels que les mélanges chimiques complexes tels que les hydrocarbures pétroliers totaux (TPH), biphényles polychlorés (BPC), des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les métaux lourds et les pesticides pour la santé humaine et l'environnement. En réponse à un besoin croissant de lutter contre la contamination de l'environnement, de nombreuses technologies de dépollution ont été développés pour traiter les sols, les lixiviats, des eaux usées et des eaux souterraines contaminées par divers polluants, y compris les méthodes in situ et ex situ [2].

I. 1.2 Définition des hydrocarbures

Les hydrocarbures sont des composés organiques dont la formule chimique comprend uniquement des atomes de Carbone (C) et d'hydrogène (H), ils ont pour formule brute C_nH_m où n et m sont deux entiers naturels [3]. On distingue :

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

De plus, il existe plusieurs enchaînements possibles :

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

✓ Les hydrocarbures cycliques où la chaîne carbonée se referme sur elle-même (ex : cyclohexane) [4].

I.1.3 Types et classifications des hydrocarbures

Le pétrole brut est formé essentiellement d'hydrocarbures (combinaison exclusive de carbone et d'hydrogène), où le carbone présente 83 à 87% en volume et l'hydrogène 10 à 14 %, [5,6]. Les hydrocarbures contenus dans le pétrole sont regroupées en trois familles :

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

Pour la famille des paraffines on trouve deux types :

- **Les alcanes linéaires (n-alcanes, C_nH_{2n+2}),** dont la longueur de chaîne varie de 7 à 4 atomes de carbone, constituent une des classes les plus abondantes (10 à 40 % des hydrocarbures totaux d'un brut pétrolier)
- **Les alcanes ramifiés** : Ce sont des alcanes linéaires auxquels on a remplacé un H par un groupement alkyle (par exemple ; le méthyle : -CH3, ou l'éthyle : -CH2-CH3), les plus abondants sont les iso-alcanes (groupement méthyle en position 2).
- **Les naphtènes (cyclo-alcanes)** : renferment des composés cycliques (à 5 ou 6 atomes de carbone) saturés et le plus souvent substitués. Quelques dérivés polycycliques sont aussi présents et certains d'entre eux tels que les stéranes et les triterpanes sont caractéristiques d'un pétrole brut. Cette famille peut représenter entre 30 et 50 % des hydrocarbures totaux d'un pétrole brut.
- **Les hydrocarbures aromatiques :** Ce sont des structures insaturées cycliques avec trois doubles liaisons dans chaque cycle. Plusieurs familles d'hydrocarbures aromatiques et polyaromatiques dont le nombre de noyaux varie de 2 à 6 sont présentes dans les pétroles bruts. Ces composés sont dominés par des composés mono-, di- et tri-aromatiques.

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

I.1.4 Pollution de l'environnement par les hydrocarbures

La notion de la pollution est toute relative. On peut considérer qu'il y a pollution par les hydrocarbures lorsque l'action de ceux-ci peut être considérée comme néfaste aux conditions de vie de l'Homme directement, ou indirectement, si elle affecte les populations animales et végétales qui lui sont utiles [7].

L'étude de la pollution des hydrocarbures nécessite des dosages très précis ; 200 ppb d'hydrocarbures dans l'eau sont suffisantes pour altérer son odeur. On constate que 10 ans peuvent s'écouler entre un déversement dans le sol et son arrivée dans une nappe aquifère [7].

I.1.4.1 Types de polluants

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

- Les hydrocarbures pétroliers (gasoil, fuel, kérosène, huiles minérales…etc).
- Les déchets d'exploitation du pétrole (boues et résidus d'huiles de forages) [4].

I. 1.4.2 Impact des hydrocarbures sur l'environnement

Les impacts de la pollution par les hydrocarbures sont multiples. Les aspects les plus négatifs sont les grandes catastrophes très médiatisées [4-8].

Les sols contaminés par les hydrocarbures présentent un danger lors d'un contact direct avec l'homme ou l'animal ou lors de leur transfert dans la chaine alimentaire C'est le phénomène de bioaccumulation avec le piégeage par les végétaux et les animaux, des polluants ou de leurs produits de dégradation jusqu'à des teneurs atteignant les seuils de toxicité [9].

Au niveau de la phase gazeuse du sol, les risques sont réels avec la présence de substances volatiles qui peuvent conduire à des émanations toxiques, incendies et explosions avec des produits inflammables et explosifs en atmosphère confinée [9].

I.1.5 Pollution des sols par les hydrocarbures

I.1.5.1.1 Le sol

Le sol est défini comme étant la couche supérieure de la croûte terrestre composée de particules minérales, de matière organique, d'eau, d'air et d'organismes. Le sol est essentiellement une ressource non renouvelable, parce que, les vitesses de dégradation peuvent être assez rapides alors que les processus de formation et de régénération sont extrêmement lents.

Le sol est un système très dynamique qui remplit de nombreuses fonctions et joue un rôle crucial pour l'activité humaine et la survie des écosystèmes. Sa contamination est synonyme de perte de sa fonction en partie ou en totalité [10]. Rappelons ici quelques définitions citées dans un rapport de BRGM [11] :

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

I.1.5.1.2 Structure du sol

La matrice solide est un assemblage de grains ou de particules solides. Il existe deux types de structure du solide : les structures consolidées et les structures non consolidées.

Les structures non consolidées se caractérisent par l'absence de liens entre les grains. La description géométrique de ce type de structure se limite alors à la distribution des grains. La structure de ces milieux découle donc essentiellement de la distribution granulométrique de ses éléments. L'analyse granulométrique permet d'accéder à la géométrie du milieu poreux.

- Un milieu poreux se présente généralement sous les deux formes suivantes : Milieux poreux consolidés, dans lesquels la phase solide est formée de grains cimentés (Figure. I.1) dans le cas des calcaire, grés, céramique….
- Milieux poreux non consolidés, dans lesquels la phase solide est formée de grains non soudés entre eux (Figure I.2) dans le cas de fibres métalliques, gravier, sable, billes…

Une des caractéristiques majeures de la plupart des corps poreux est de permettre la circulation des fluides dans les cavités du milieu poreux, on distingue pour cela deux (02) types de milieu poreux :

- Le milieu poreux saturé, où la matrice solide est complètement remplie par les fluides comme le sol imbibé d'eau.

- Le milieu poreux où plusieurs fluides, miscibles ou non, coexistent au sein des cavités, comme le sol partiellement saturé d'eau, le mélange eau-huile dans les roches pétrolières (écoulement polyphasiques).

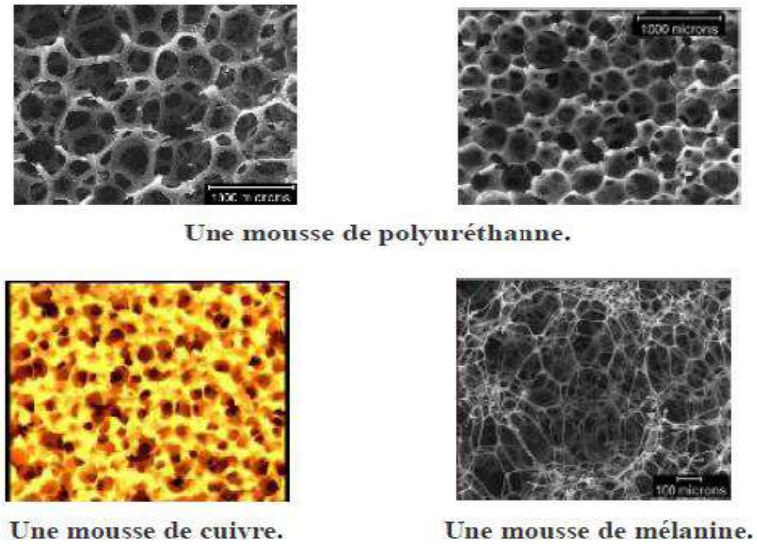


Figure I.1. Milieux poreux consolidés [12]

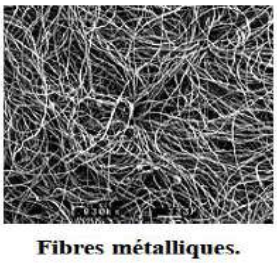


Figure I.2. Milieux poreux non consolidés [12]

I.1.5.2 Migration des hydrocarbures dans les sols

En cas de déversements, les hydrocarbures s'infiltrent dans le sol. Pour que les hydrocarbures puissent s'infiltrer, une épaisseur suffisante de ces polluants doit s'accumuler pour que sa pression excède la pression de déplacement, et pourra saturer une grande proportion des pores avec des accumulations plus importantes de polluants entraînant des pressions capillaires plus fortes.

La vitesse du déplacement des hydrocarbures et la profondeur à laquelle il pénètre dépendent des propriétés physiques du milieu poreux (porosité, taille des pores, agencement des grains,

perméabilité), ces propriétés physiques conditionnent fortement la migration des hydrocarbures. Généralement, la migration des hydrocarbures est favorisée à travers les zones les plus perméables. En effet, des études réalisées par Kueper et al. [13] et Oostrom et al. [14], montrent qu'on a une migration plus rapide des polluants liquides dans des milieux de texture grossière plutôt que dans des milieux de texture fine. La migration verticale est accompagnée par un étalement latéral dû à l'action des forces capillaires et à la texture du milieu poreux [15]. Généralement, cette migration latérale se fait à proximité de milieux à texture plus fine et à faibles perméabilités. Les hétérogénéités du milieu poreux (alternance de couches ayant des perméabilités différentes) peuvent également conduire à une composante latérale du processus de percolation et par conséquent à un élargissement du corps d'imprégnation avec l'augmentation de la profondeur [16]. Schaefer et al. [17-18] montrent que les chemins empruntés par les fluides sont caractérisés par la taille des pores et l'agencement des grains dans le milieu poreux. Une étude de Zhu et Sykes [19] montre que le paramètre le plus influent sur le transport des polluants liquides est la perméabilité.

I.1.5.2.1. Mécanismes de piégeage

Lors de la migration des hydrocarbures dans le milieu poreux, une partie peut se retrouver piégée sous l'action de forces capillaires (Figure I.3).

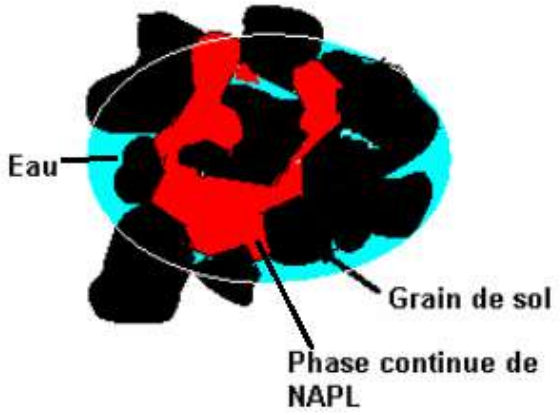


Figure I.3 Piégeage des hydrocarbures dans un milieu poreux

Les contaminants piégés dans le milieu (Figure 1.3) peuvent être récupérés si les forces capillaires sont réduites ou si les forces visqueuses ou gravitationnelles sont suffisamment augmentées. Les rapports entre les forces visqueuses et capillaires et les forces gravitationnelles et

capillaires sont respectivement décrites par le nombre capillaire, Ca (I.1) et le nombre de Bond, Bo (I.2).

$$C_A = \frac{\mu * v}{\sigma_{ow}} \quad \text{(I.1)}$$

$$B_O = \frac{\Delta\rho * g * d_p^2}{\sigma_{ow}} \quad \text{(I.2)}$$

σ_{ow} est la tension interfaciale entre l'hydrocarbure et la phase aqueuse, ν est la vitesse interstitielle de la phase aqueuse, Δρ est la différence de masse volumique entre les fluides, g est l'accélération de la pesanteur, μ est la viscosité dynamique de l'eau et d_p est le diamètre des particules du milieu poreux. L'efficacité du déplacement lors de la remobilisation est contrôlée par le rapport des forces de viscosité qui tendent à déplacer le fluide sur les forces capillaires qui retiennent le fluide piégé en place. Dans des conditions normales d'écoulement, ou même avec une injection ou un pompage fort, le nombre capillaire est faible. Pour affecter significativement le nombre capillaire, il faut modifier la tension interfaciale. Ainsi, la mobilisation est stimulée par l'augmentation de la vitesse d'injection, l'augmentation de la viscosité et l'augmentation de la différence de densité si l'écoulement est parallèle à la gravité. La baisse de la tension interfaciale, l'augmentation de la perméabilité et une différence de densité (direction de l'écoulement contraire à gravité) rendent possible la mobilisation du contaminant.

I.1.5.2.2 Paramètres influençant la migration des hydrocarbures

La migration des contaminants organiques dans le sol dépend des conditions hydrodynamiques du milieu, de la composition chimique des deux phases (organique et aqueuse) et de la solubilité des composés qui constituent la phase organique [20]. Nous allons présenter ci-après, successivement, l'influence des paramètres : température, l'âge de contamination (vieillissement), la force ionique, le débit, et enfin le pH.

Bien que la sorption des HC ait pour effet de diminuer la mobilité des polluants, il peut y avoir contamination des eaux souterraines par ces composés suite à de la lixiviation à travers les sols, surtout quand ils sont accompagnés de solvants organiques mobiles. En effet, du naphtalène issu d'un mélange de créosote a été détecté à une profondeur de 3 m, et les concentrations de ce HAP atteignaient 5 % de celles observées entre 0,2 et 0,5 m [21].

La solubilité des HC est fortement dépendante de la température. En passant de 4°C à 30°C, la solubilité de l'anthracène dans l'eau est multipliée par 4,6 et de 9°C à 50°C par 13,6 [22, 23]. Cette

dépendance est à l'origine de l'effet que présente la température sur la dissolution et les phénomènes de sorption et de désorption [24, 25].

Une étude entreprise par Hatzinger et Alexander [26] a montré que le prolongement du temps de contact entre le contaminant et le sol entraînait une plus forte adsorption ainsi qu'une plus grande résistance à la désorption. En ce qui concerne la dissolution, Mahjoub et al. [24] indiquent que le vieillissement d'une contamination provoquerait une transformation du film interfacial, ce qui influence le transfert du contaminant.

Il a été observé que les espèces ioniques prédominantes dans les eaux naturelles (Na+, K+ Ca_2^+, Mg_2^+, SO_4^{-2}, HCO_3^-…) diminuaient souvent par effet de compétition, la solubilité des molécules organiques hydrophobes dans l'eau [27]. De plus, Jones et Tiller [28] reportent que la présence de cations dissous dans la phase aqueuse diminuerait le coefficient de partage K_{oc} lors de la sorption du phénanthrène. Cet effet sur K_{oc} serait plus important avec un cation trivalent comme l'Al^{+3} qu'avec un cation monovalent. Ainsi, plus la force ionique de la phase aqueuse augmente, plus la solubilité des composés organiques et donc la vitesse de désorption diminue.

Le débit de percolation dans un sol contaminé peut intervenir sur l'épaisseur du film aqueux situé à la surface de la NAPL et aussi sur le temps de contact entre la phase aqueuse et la NAPL dans le mécanisme de dissolution, et la phase aqueuse et la matrice solide dans le mécanisme de sorption et/ou désorption [29].

Le pH influe indirectement sur la force ionique des phases présentes dans un sol contaminé et, à travers elle, sur l'ensemble des mécanismes de transfert et transport solide/liquide et liquide/liquide. En effet, Schlautman et Morgan [30] ont constaté que le taux d'adsorption du pérylène (HAP) sur la silice dépend du pH et de la force ionique du milieu. D'une part, la présence d'ions sodium diminue le taux d'adsorption tandis que ceux du calcium l'augmentent. Et d'autre part, la diminution du pH augmente l'adsorption du pérylène sur la silice amorphe [30].

I.1.5.2.3 Problématiques de pollution des sols par les hydrocarbures

La contamination des sols par les hydrocarbures (HC) soulève des préoccupations grandissantes pour plusieurs raisons [31] :

- Premièrement, étant chimiquement réactifs et volatiles, les HC présentent un danger d'incendie et d'explosion, particulièrement si des vapeurs pénètrent dans des espaces clos.

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

I.1.6. Evaluation des sites pollués

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

- Le danger de la source polluante ; lié à la nature des substances polluantes présentes sur le site et à leur quantité.
- Le transfert des substances de la source vers les milieux.
- Une cible : l'Homme seul, ou l'environnement (l'Homme, faune, flore…), [8].

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

Plusieurs techniques de traitement ont vu le jour afin de tenter de restaurer les sites pollués classés dangereux pour les écosystèmes et la santé humaine [32,33].

L'intérêt d'une méthode se mesure à son efficacité, à son coût, à la facilité de sa mise en œuvre, à la qualité du sol obtenu après traitement ainsi qu'à la facilité de retraitement des sous- produits générés [34-42].

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

Le choix de la filière obéit à des impératifs technologiques (moyens disponibles, volume à traiter, nature du sol et objectifs à atteindre) et économiques [43].

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

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

En outre, la technique de dépollution ne doit pas être plus polluante que le résultat de la pollution (pas de transfert de polluant) [43].

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

I.1.7.1 Traitement par remplacement

Historiquement, il s'agit de la première méthode employée : on décape le sol contaminé sur toute l'épaisseur polluée et on remplace la terre polluée par la terre saine prélevé ailleurs [43].

Outre les coûts de transport que cela induit, les couts liés au retraitement ou au stockage de la terre contaminée sont proportionnels au volume déplacé, qui dépend directement de la surface et de la profondeur de la zone polluée [4].

I.1.7 .2 Traitements physico-chimiques

A/ Traitements thermiques

Nous distinguons les procédés suivants :

- **Incinération et désorption thermique**

Dans les techniques basées sur un traitement thermique, la chaleur est utilisée pour modifier physiquement ou chimiquement les polluants [44].

Deux techniques ex-situ sont utilisées, l'incinération et la désorption, et sont employées pour la décontamination des sols pollués par les produits organiques. Ces technologies consistent à utiliser les hautes températures pour détruire les polluants en CO2, H2O et plus différents autres résidus de combustion [43].

L'incinération se réalise en deux étapes ; une première à 400°C, dite de volatilisation et une seconde dite de destruction à une température supérieur à 1000°C. L'incinération est la seule technique qui détruit réellement les polluants. Cependant, cette technique est extrêmement

coûteuse et les fumées toxiques qui se dégagent lors de la combustion nécessitent d'importants traitements qui engendrent des surcoûts [8].

- **Vitrification**

La vitrification consiste à transformer -In situ- par élévation de température (de l'ordre de 2000 °C) un sol contaminé en un matériau fondu inerte. Elle est utilisée sur des sites difficiles à traiter. Bien que, cette méthode est rapide, très efficace et très pratique, mais elle empêche la réapparition de tout sorte de vie dans le sol après traitement [43].

B/ Traitements physiques

Les traitements physiques constituent la majorité des techniques mises en œuvre actuellement ; elles consistent à séparer et concentrer les polluants, sans les modifier ou les détruire [32, 45]. Parmi ces méthodes on distingue :

- **Procédés de confinement et de stabilisation**

Ils consistent à isoler In situ ou Ex situ la source de pollution à l'aide de matériaux argileux et/ou synthétiques afin d'éviter la migration de la pollution. La stabilisation -Hors site- à la chaux ou par des argiles était largement employée pour des pollutions liées à la créosote ou des déversements de pétrole [33].

- **Procédés d'extraction liquide**

Ces procédés concernent les sites contaminés, dont la source de pollution est locale (non étendue), et ils peuvent être réalisés In situ ou Ex situ [46]. Généralement dans un procédé Ex situ, les terres excavées sont acheminées vers un centre de traitement spécialisé ou vers un centre d'enfouissement technique ; pour les traiter par le procédé Soil Washing. Ce procédé consiste à laver le sol -après élimination de la fraction la plus grossière (diamètre > 4-5 mm) - en utilisant de l'eau et des solutions de lavage de composition bien définie [45-47].

Dans le cas des hydrocarbures, des agents d'extraction comme les solvants et les tensioactifs doivent être rajoutés au fluide de lessivage pour faciliter leur dispersion dans la phase liquide [48,49]. Selon Gimello et al. [47] *et* Rathfelder et al. [50], ce procédé est très adapté pour les sols sableux (50-70% sable). Dans le cas des pollutions mixtes (hydrocarbures et métaux), les procédés

de lavage par surfactants sont souvent utilisés seuls ou couplés avec d'autres procédés [52,53]. Néanmoins, dans le cas des pollutions très étendues, cette méthode est généralement déconseillée [47].

Selon la technique In situ, le procédé « Soil Flushing » permet de transférer hydrauliquement la pollution, du sol vers l'eau. L'eau pompée sera traitée en surface, afin de pouvoir la réinjecter à nouveau dans le sol. Selon différents travaux, ce procédé nécessite souvent l'ajout de tensioactifs pour favoriser la désorption des hydrocarbures du sol [53-56]. Ceci est confirmé par de nombreux auteurs qui ont démontré- à l'échelle du laboratoire- l'importance des tensioactifs chimiques et biologiques pour l'extraction des composés organiques hydrophobes dans des colonnes ou cellule de sable [57-60]. Les principaux intérêts de cette méthode sont : une mise en œuvre assez rapide et une durée de traitement qui varie de 3 à 18 mois, dans des conditions optimales. Toutefois, le risque de dissémination de la pollution vers des zones non contaminées, constitue l'inconvénient majeur de ce procédé [47].

D'autres méthodes physiques, comme l'extraction par volatilisation ou le « Venting » existent mais sont peu applicables pour les HAP, car ils sont peu volatils et peuvent être efficaces pour les fractions légères et les aromatiques [61].

C/ Traitements chimiques

Les méthodes chimiques telles que l'oxydation ou la neutralisation ont pour but de détruire les polluants ou de les transformer en une forme moins nocive pour l'environnement, en provoquant des réactions chimiques entre le polluant et le réactif ajouté. Ils peuvent être applicables in-situ ou après excavation des sols [9, 34].

La majorité des procédés de traitements chimiques exigent que les sols soient sous forme de boues où les contaminants soient mobilisés dans un milieu liquide [35].

I.1.7.3 Traitements biologiques

Les procédés biologiques permettent de dégrader les polluants par l'action de microorganismes (bactéries, champignons…). Ils peuvent être utilisés seuls ou en complément d'une autre technique. La décontamination par voie biologique consiste donc à stimuler un phénomène naturel pour en augmenter le rendement afin de détruire le polluant organique qui sera utilisé comme source de carbone [35-39].

Les procédés de traitements biologiques sont : le bioventing, le biosparging, le pompage et traitement, le traitement bioréacteur (bioslurry) et le traitement en tas (biotertre, les andains et landfarming) [37-39].

La décontamination se fait in situ en introduisant dans le sol les éléments nécessaires au développement de la biomasse ou bien ex situ en traitant le sol excavé [35].

La biodégradation assistée par des tensioactifs ou même des biotensioactifs a fait l'objet de plusieurs travaux [40, 62-64]. Sur le terrain le bioventing et la biodégradation en bioréacteurs sont les procédés les plus efficaces, pour de faibles concentrations en gasoil [63].

Actuellement, Les méthodes biologiques semblent être prometteuses pour la dépollution des sols et des eaux contaminés par les hydrocarbures. Toutefois, elles nécessitent des durées de traitement très longues (plusieurs mois ou années), et ne peuvent donc être utilisés pour traiter des pollutions très concentrées. En plus, les métabolites formés au cours de la dégradation des hydrocarbures, peuvent présenter dans certains cas un risque de toxicité majeur pour l'environnement [47,63].

I.2. GENERALITES SUR LES TENSIOACTIFS

I.2.1. Introduction

Les progrès de la chimie et le développement des processus de fabrication industriels durant les années 1920 et 1930 pour des raisons économique et commercial ont permis une croissance très rapide dans le domaine des tensioactifs et les détergents en augmentant le nombre de familles de matériaux utilisables [64-66].

Les applications diverses de ces matériaux dans les produits pharmaceutiques, parapharmaceutique et la récupération du pétrole brut qui ont accentué la nécessité de compréhension et de manipulations d'interfaces par le biais de l'action de tensioactifs [66-69].

Pour avoir une définition assez claire, il est facile d'envisager que les tensioactifs sont des molécules aux propriétés spécifiques : détergente, mouillante, et solubilisante, etc…, grâce à leur structure amphiphile puisqu'ils possèdent d'une part une chaîne à caractère lipophile (ou queue hydrophobe) et d'autre part un groupement à caractère hydrophile (aussi appelé tête polaire).

I.2.2. Définitions

Les tensioactifs appelés aussi surfactants sont des molécules amphiphiles contenant deux parties de polarité différente. Une partie hydrophile constituée par un ou plusieurs groupements polaires, et une partie hydrophobe ou apolaire sous forme d'une chaîne hydrocarbonée (Figure I.4).

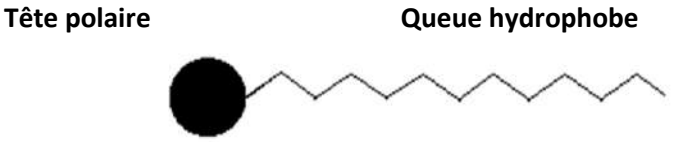


Figure I.4 Schéma représentatif d'une molécule de tensioactif

I.2.3. Types de Tensioactifs

Il existe diverses classifications des tensioactifs :

- La première classification consiste à se référer à l'utilisation de la substance en question ; on aura ainsi un savon, un détergent, un émulsifiant, un agent moussant ou anti moussant, un humectant, un dispersant, un tensioactif, un inhibiteur de corrosion, un gélifiant, un solubilisant, un antistatique, un adoucissant. Cette classification n'est pas satisfaisante parce que la propriété et l'usage d'un tensioactif ne dépendent pas seulement du tensioactif mais aussi de son environnement physico-chimique. D'autre part un même tensioactif peut être détergent, moussant ou émulsifiant, ou bien le contraire suivant ses conditions d'emploi.
- La deuxième classification consiste à se référer au procédé industriel, à l'usage domestique ou au phénomène naturel dans lequel on trouve le tensioactif. Cette classification non plus satisfaisante, car on peut trouver de nombreux phénomènes naturels ou artificiels qui mettent en jeu les mêmes principes et les mêmes schémas physicochimiques.
- La troisième classification consiste à classer les tensioactifs d'après le comportement ionique de leur molécule dissoute dans l'eau. On trouve les familles suivant :

Anioniques : Ceux qui produisent un ion tensioactif de type anion, c'est-à-dire qui possède une charge négative, comme les carboxylates (savons), les sulfonates ou les sulfates de métaux alcalins

et autres cations monovalents. Les tensioactifs anioniques sont des Amphiphiles les plus couramment utilisés. Les principales raisons de leur popularité sont la simplicité et le faible coût de fabrication. Ils sont principalement utilisés pour les formulations détergentes [70,71].

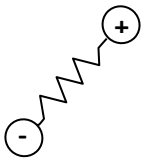
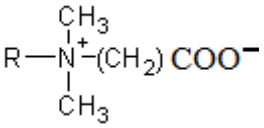
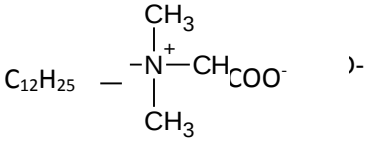
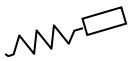
Cationiques : Ceux qui s'ionisent en un cation tensioactif chargé positivement et un contre ion de type halogénure. Les plus importants sont les ammoniums quaternisés ou non, par exemple les alkyl triméthylammoniums. En raison de difficultés dans la synthèse, les tensioactifs cationiques sont généralement plus chers que les tensioactifs anioniques [70,71].

Amphotères : Ceux qui possèdent à la fois une charge positive et une charge négative, tels que les aminoacides à pH approprié, les bétaïnes, les taurines et certains produits naturels de type phospholipides. Ces types de tensioactifs sont très doux, montrent une très faible irritation des yeux et de la peau, par conséquent, sont souvent utilisés pour des formulations de shampoings et produits de soins personnels. En raison de leur prix élevé, ils sont la plus petite classe de tensioactifs qui sont utilisés dans l'industrie [70-72].

Nonioniques: Tensioactifs non ioniques sont la deuxième plus grande classe de tensioactifs utilises au monde, ce sont des amphiphiles qui ne produisent pas d'ion en solution, et dont l'interaction avec l'eau est assurée par des hétéroatomes (O, S, N, P), particulièrement sous la forme de polyalcool, polyéther, ester, amide, etc… [70-76].

Le Tableau I.1 résume les différentes classes de tensioactifs.

Tableau I.1 Différentes classes des tensioactifs

Classed'agent de surface	Symbole	Exemple de formule générale	Exemple
Anionique		$ROSO_3^-, Na^+$	SDS : Dodécylsulfate de Sodium(Lauryl sulfate de sodium) $CH_3(CH_2)_{11}SO_4Na$
Cationique		$RN^+(CH_3)_3, Br^-$	CTAB : bromure de cétyltriméthyl ammonium (ouhexadécyltriméthyl ammonium(HTAB)
Amphotères Ou zwitterioniques		 N-alkylbétaînes (n=1, 2)	
Non ionique		$R(OCH_2\text{-}CH_2)_n\text{-}OH$	$C_{14}H_{29}(OCH_2CH_2)_{10}OH$ Tétradécanoldécaoxyéthylène

Tensioactifs étendus (extended surfactants)

Récemment, il y a eu un intérêt accru dans un nouveau type de classe de tensioactifs, appelés tensioactifs étendu. Ces amphiphiles contiennent des groupes de polarité intermédiaire, tels que l'oxyde de polypropylene ou l'oxyde de polypropylène-polyéthylène, entre la chaîne alkylée hydrophobe et le groupe de tête hydrophile. Ces groupes sont appelés lieur intermédiaires. L'idée d'utiliser des molécules de liaison lipophiles pour augmenter la longueur de la queue hydrophobe dans la phase huileuse sans perdre la solubilité dans l'eau de l'agent tensioactif a été initiée par Gracia et al. Il y a environ 17 ans. Des études menées par Minana-Perez et al. [77], Salager et al. [78-80] et Witthayapanyanon et al. [79-82], ont montré que la présence d'un additif amphiphile lipophile améliore très sensiblement la solubilisation des huiles. Toutefois, en fonction de l'huile et de la nature de l'agent de liaison, une longueur appropriée de l'agent de liaison lipophile est nécessaire [83-91]. Ce groupe lipophile est une chaîne hydrocarbonée avec un groupe relativement

petit polaire. Il est capable de prolonger la partie hydrophobe du tensioactif plus profondément dans la phase d'huile à proximité de l'interface. Ses agents tensio-actifs étendus (Figure I.5), alkyl-oxyde de polypropylène éther sulfates, se trouve entre les tensioactifs anioniques et non ioniques et sont les candidats les plus prometteurs pour solubiliser une teneur élevée en huile dans la phase aqueuse continuent.

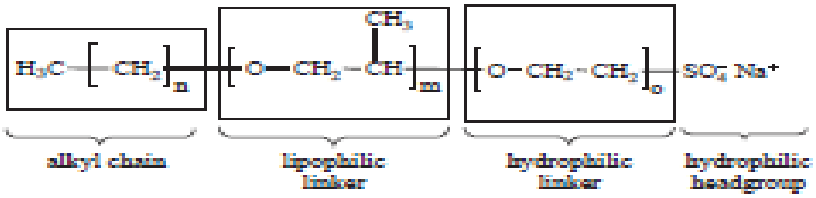


Figure I.5. Schéma d'un tensioactif étendu

Salager [78] a suggéré que le groupe polypropylène-oxyde (PO) forme une zone intermédiaire entre l'hydrocarbure et régions aqueuses, qui a une épaisseur d'environ 40 à 50 °A. En comparaison avec les dodécyl une longueur de chaîne de 15 à 25 °A, cet est une extension significative. Il doit être mentionné que les groupes d'oxyde d'éthylène(EO) sont habituellement insérés pour faciliter la sulfonation finale, qui ne peut être effectué sur l'extrémité de l'oxyde de propylène.

I.2.4. Propriétés fondamentales des tensioactifs

Les propriétés des tensioactifs sont influencées par plusieurs facteurs, d'une part la nature des molécules, d'autre part la formulation globale dans laquelle se trouve le tensioactif, et enfin la température.

I.2.4.1. Structure amphiphile

Les tensioactifs sont des substances dont la molécule possède à la fois un groupe polaire et un groupe apolaire comme on a pu le remarquer dans la figure 1, le groupe polaire est un groupe fonctionnel qui comporte des hétéroatomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou de phosphore. Ce sont ces hétéroatomes qui produisent une forte interaction avec les solvants polaires, particulièrement l'eau. En ce qui concerne le groupe apolaire, il s'agit en général d'une chaîne hydrocarbonée ancrée directement sur le groupe polaire ou par l'intermédiaire d'un noyau aromatique [86]. C'est leur dualité polaire-apolaire qui confère aux tensioactifs leur caractère amphiphile. Ce terme a été

fabriqué par Winsor à partir des racines "amphi" et "philos" et signifie textuellement : qui possède une affinité des deux côtés, c'est-à-dire vis à vis des substances polaires et apolaires.

I.2.4.2. Balance hydrophile lipophile (HLB)

L'indice HLB met en évidence le comportement du tensioactif vis à vis d'un milieu huileux ou aqueux, selon l'influence relative du groupement lipophile et hydrophile [87,88]. Cet indice est d'autant plus élevé que le tensioactif est plus hydrophile [89,90]. Dans les cas d'un mélange de tensioactifs, le HLB est une propriété additive ; le HLB d'un mélange de plusieurs tensioactifs est le HLB moyen de ces derniers, compte tenu de leur proportion dans le mélange, [90]. En général, les tensioactifs utilisés pour la remédiation des sols contaminés doivent présenter un effet émulsionnant, détergent ou solubilisant. Ces pouvoirs correspondent aux intervalles de HLB 8-13, 13-15 et 15-20 respectivement [89,90].

I.2.4.3. Association et micellisation

La deuxième propriété fondamentale des tensioactifs est leur capacité d'association qui se développe à partir d'une certaine concentration appelée concentration micellaire critique, en abrégé CMC. La CMC est alors définie comme étant la concentration au-delà de laquelle les molécules de tensioactifs s'autoassocient et s'arrangent sous forme d'agrégats particuliers appelés micelles, [89, 91]. A la CMC, de nombreuses propriétés physico-chimiques subissent une brusque discontinuité (Figure I.6).

La micellisation est le résultat d'un compromis entre les effets qui tendent à favoriser l'extraction du tensioactif de la phase aqueuse, tel l'effet hydrophobe, et les effets qui favorisent la dissolution du tensioactifs dans l'eau ou ceux qui s'opposent à la formation de la structure micellaire.

Les micelles se forment non seulement en solution aqueuse, mais aussi dans des solvants organiques. Dans ce dernier cas l'orientation de la molécule dans la micelle est telle que c'est le groupe polaire qui se soustrait de la solution. On parlera alors de micelle inverse [93].

On peut considérer que la micelle possède une surface ou une palissade, dont la composition est en équilibre dynamique avec la solution, de façon tout-à-fait semblable à une surface libre ou une interface [39-42].

En particulier, on utilise la CMC comme mesure de l'hydrophilie relative d'un tensioactif ou d'un mélange, dans un environnement physicochimique donné. Comme l'hydrophilie d'un mélange

de tensioactif est liée aux interactions entre leurs groupes polaires et l'eau, ainsi que celles entre les groupes polaires eux-mêmes, la CMC de mélange permet de remonter aux interactions [42].

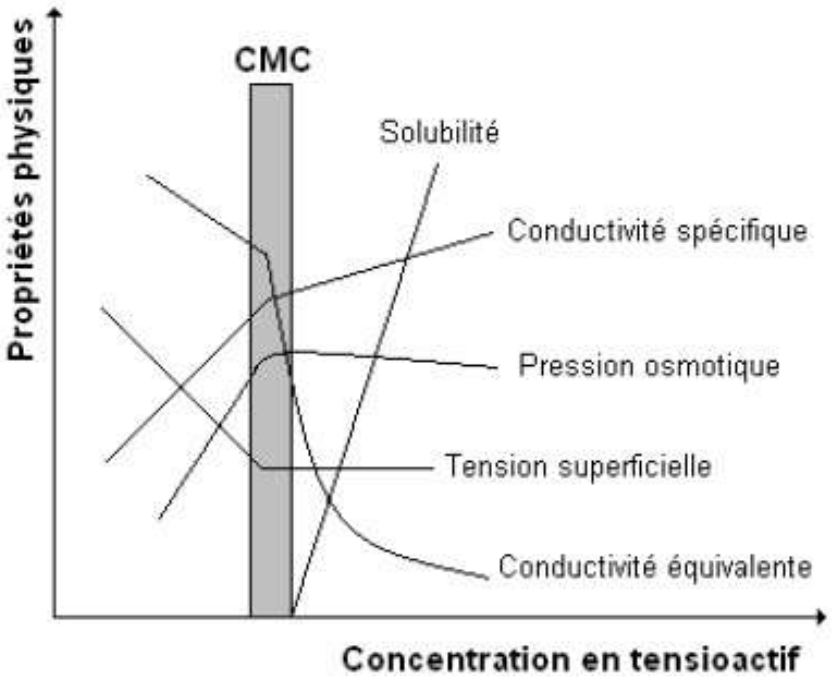


Figure I.6. Evolutions de différentes propriétés physico-chimiques d'une solution en fonction de la concentration en tensioactifs [92].

I.2.4.3.1. Morphologie des agrégats

Dépendamment de l'amplitude relative des forces hydrophobes et hydrophiles, les tensioactifs s'auto-associent pour former une grande variété de structures (colloïdes d'association) que l'on peut moduler en ajustant des paramètres moléculaires et thermodynamiques. En effet, en jouant sur l'architecture moléculaire (structure des chaînes hydrophobe et hydrophile) et la concentration du tensioactif, la nature du solvant, la concentration d'un sel ou d'un cotensioactif ajoutés, et enfin la température, on obtient des agrégats de structures très variés, micelles directes sphéroïdales, cylindriques, micelles inverses, vésicules, cristaux liquides lyotropes cubiques, hexagonaux ou lamellaires (Figure I.7) [94-101].

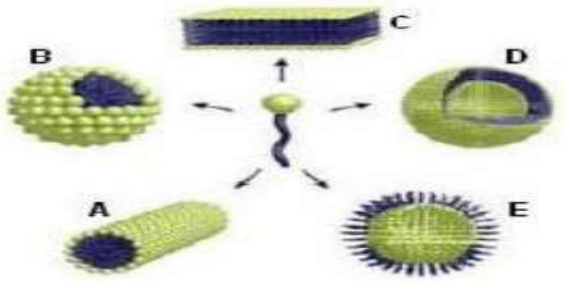


Figure I.7. Exemples de structures formées par des molécules de tensioactif
A) micelle cylindrique, B) micelle directe, C) bicouche, D) vésicule, E) micelle inverse.

Ces différentes structures, qui possèdent des propriétés rhéologiques et optiques différentes, doivent leur existence au fait que, dans chaque condition de composition et de température, le système doit opter pour la configuration de plus basse énergie. Les micelles directes sont formées en présence de solvants polaires. Leurs parties hydrophiles sont orientées vers l'eau et leurs parties hydrophobes vers l'intérieur de l'agrégat, en évitant le contact avec le diluant (eau, par exemple). Les micelles inverses se forment lorsque l'on dissout des tensioactifs dans l'huile (ou un autre solvant aprotique non polaire). Dans ce cas les têtes polaires se retrouvent au cœur de la micelle alors que les chaînes hydrophobes sont en contact direct avec l'huile.

I.2.4.4. Solubilité

La connaissance de la solubilité dans l'eau des tensioactifs permet en même temps de choisir les produits les plus adaptés pour des applications spécifiques et de définir les conditions optimales de leur utilisation. La façon la plus classique d'étudier la solubilité des surfactifs est basée sur l'analyse des diagrammes de phases.

La solubilité des tensioactifs dépend fortement de la température. Cette dépendance se manifeste par deux températures caractéristiques : température de Krafft pour les tensioactifs ioniques et température au point de trouble pour les tensioactifs non ioniques [91].

I.2.4.4.1. Point de Krafft

Le point de Krafft est un paramètre caractéristique des tensioactifs ioniques : il s'agit de la température au-dessous de la laquelle aucune micellisation n'intervient. Il correspond également à la température à laquelle la solubilité des tensioactifs ioniques atteint la valeur de la concentration critique pour la formation de micelles, [72]. A partir de cette température, la solubilité augmente

brusquement tandis que la CMC reste pratiquement constante. De plus, ce point de Krafft correspond à un point triple dans le diagramme de phases température composition du binaire eau-tensioactif ionique (Figure I.8). Le point de Krafft est très sensible à la formule chimique du tensioactif, comme exemple citons : le laurylsulfate de sodium (T_K = 16°C) et le dodecanoate de sodium (T_K = 36°C). Dans nombreuses applications, la connaissance de ce paramètre permet le choix d'un tensioactif possédant un point de Krafft inférieur à leur température d'utilisation [102].

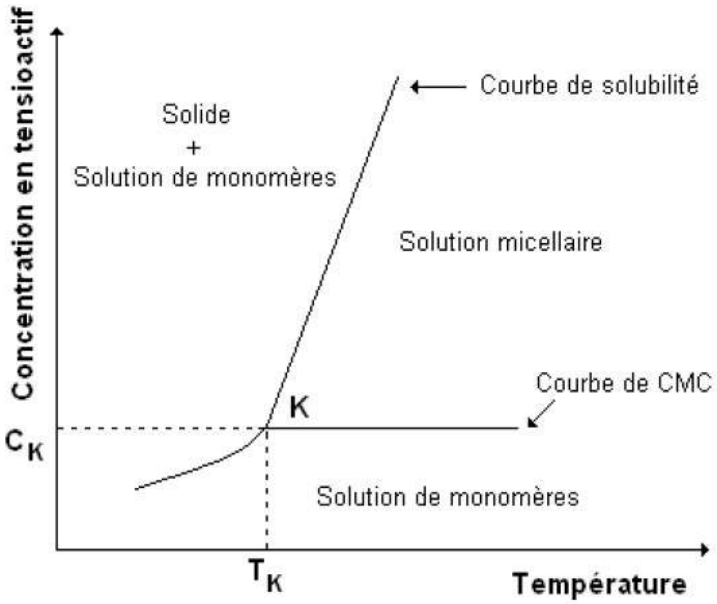


Figure I.8. Diagramme de phases du système eau-tensioactif ionique.

I.2.4.4.2. Point de Trouble

Le point de trouble est un paramètre caractéristique des tensioactifs non ioniques. Lorsque l'on chauffe une solution micellaire refermant ces surfactifs, l'apport d'énergie thermique provoque une déshydratation partielle de la chaîne hydrophile en rompant des liaisons hydrogène entre les molécules d'oxyde d'éthylène et d'eau [91]. Si le nombre de ces liaisons n'est pas suffisant pour contrebalancer l'enchaînement de la chaîne hydrocarboné du tensioactif, la taille des micelles augmente rapidement et le système se sépare en deux phases en équilibre, la plus concentrée en tensioactif étant appelée coacervat et l'autre phase diluée, dont la concentration en tensioactif est en général voisine de la CMC (Figure I.9).

Il est connu que la formule chimique des tensioactifs non ioniques a une influence assez importante sur le point de trouble. Signalons également que cette température est très sensible aux

agents externes, tels que, les électrolytes, les alcools, les additifs organiques et les tensioactifs ioniques [91].

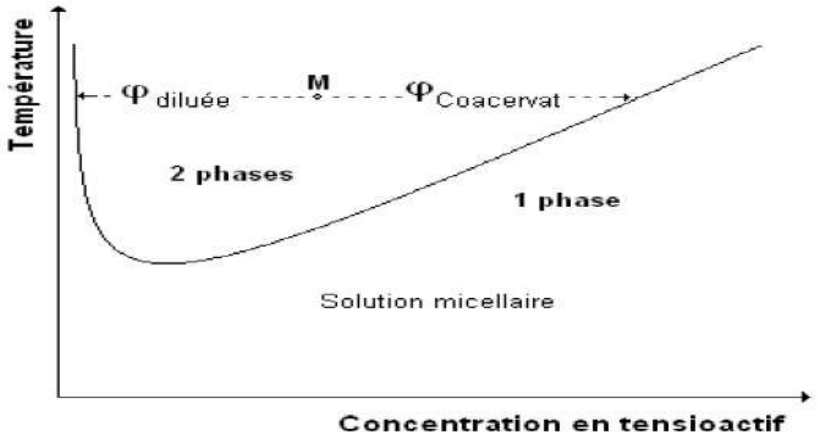


Figure I.9. Diagramme de phases d'un système eau-tensioactif non ionique.

La force motrice de la séparation des phases est la différence entre les masses volumiques des phases diluée et coacervat. La démixtion des phases est réversible : par refroidissement, à une température au-dessous de la température de trouble, le mélange redevient homogène.

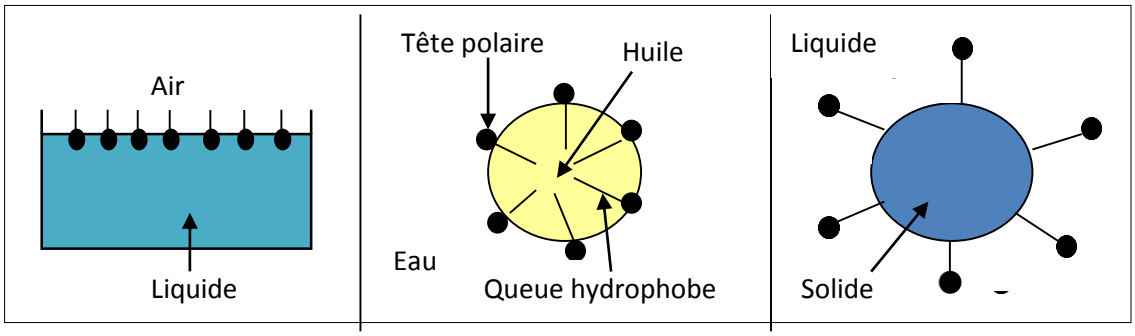
La définition du phénomène de trouble a plusieurs interprétations très semblables qui se complètent. Le mécanisme selon lequel a lieu la séparation de phases a été assez discuté dans les années 60 à 90, néanmoins il continue d'être une source de controverse. Passons en revue quelques phénomènes qui ont lieu durant la formation des micelles jusqu'à la température de trouble.

I.2.5. Adsorption

La structure des agents de surface entraîne une orientation préférentielle aux interfaces. Cette adsorption est responsable de la plupart des propriétés tensioactives :

- Stabilisation des émulsions et des microémulsions (interface liquide –liquide)
- Utilisation comme agents mouillants et comme détergents (interface solide-liquide).
- Formation de mousses (interface liquide-gaz).

La figure I.10 illustre les différents mécanismes d'adsorption de ces tensioactifs.



a-Adsorption du tensioactif à l'interface (liquide-air)

b- adsorption du tensioactif à l'interface (liquide-liquide

c- adsorption du tensioactif à l'interface (liquide- solide)

I.1.6. Solubilisation

Les micelles sont responsables d'une propriété fondamentale des solutions de tensioactif : leur pouvoir solubilisant. La figure I.11 montre la variation de la concentration d'hydrocarbure solubilisé en fonction de la concentration d'une solution de tensioactif. On constate qu'à partir de la CMC la solubilisation augmente considérablement grâce à la migration d'hydrocarbure au centre apolaire des micelles. La solubilisation micellaire peut se produire suivant divers mécanismes. Elle permet de solubiliser de l'huile dans de l'eau et vice versa, ce qui est d'un grand intérêt pratique dans de nombreuses applications comme la détergence, la vectorisation de médicaments, la séparation ou l'extraction sélective, ….etc.

Selon plusieurs auteurs, la solubilisation est le mécanisme privilégié dans les différentes techniques de lavage désignées par SER (Surfactant Enhanced Remediation) [52,103-106].

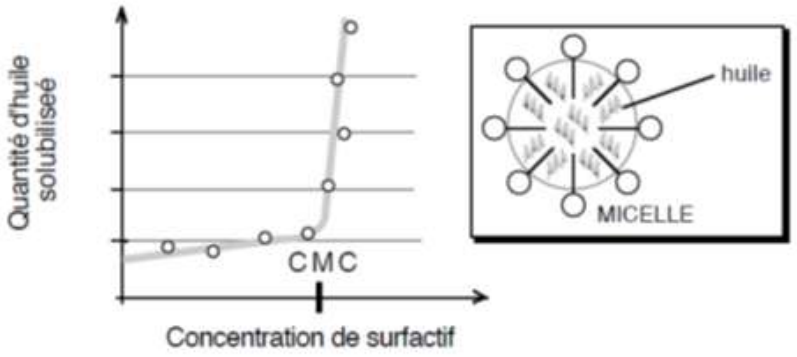


Figure I.11. Solubilisation de l'huile dans une solution tensioactive

Dans certains cas la solubilisation peut prendre des valeurs considérables, et les micelles peuvent se gonfler à tel point qu'il y ait une plus grande quantité de liquide solubilisé à l'intérieur des micelles que de liquide solubilisant à l'extérieur de celles-ci.

I.2.7. Autres propriétés des tensioactifs

Les tensioactifs présentent certaines propriétés intéressantes qui se traduisent par différents pouvoirs [91 ; 107] :

- **Détergents :** les agents détergents ont souvent une HLB comprise entre 13 et 15.
- **Agents moussants :** les agents moussants ont souvent une HLB comprise entre 3 et 8.
- **Agents mouillants : l**es agents mouillants ont souvent une HLB comprise entre 6 et 8.
- **Agents dispersants :** les tensioactifs participent également au phénomène de dispersion de particules liquide dans une autre phase liquide non-miscible, encore appelé émulsification. En fonction du protocole d'émulsification ainsi que des propriétés physico-chimiques du système tensioactif utilisé, on aura soit des émulsions huile dans eau (H/E), soit des émulsions eau dans huile (E/H).
- **Agents émulsifiants :** un émulsifiant facilite la formation d'une émulsion entre deux liquides non. Dans une émulsion, le premier liquide (appelé phase discontinue) est dispersé dans le second liquide (appelé phase continue) sous forme de petites gouttelettes. Le rôle du tensioactif est de diminuer la tension de surface entre les deux phases liquides, en formant un film autour des gouttelettes dispersées.

I.2.8. Domaines d'application des tensioactifs

Les domaines d'application des tensioactifs sont multiples. Ils jouent le rôle soit de matière première de base se pour la formulation de produits détergents ou cosmétiques, soit de produits auxiliaires dans les procédés de fabrication de l'industrie textile, des métaux, du cuir ou du pétrole.

Les principales applications couvrent des domaines aussi variés que :

- L'industrie du textile et du cuir : Elle a été la première utilisatrice des agents tensioactifs apparus au siècle dernier pour le dégraissage des fibres textiles en remplacement des savons, la teinture, la fixation des couleurs, l'adoucissage, l'apprêtage [108].

- La détergence : C'est le secteur d'application des tensioactifs le plus communément connu. Il englobe la détergence ménagère avec les savons, les lessives où les alkylbenzènesulfonates sont les plus utilisés, les adoucissants, les produits d'entretien, mais aussi la détergence industrielle qui concerne le nettoyage de tout type de surfaces (en métallurgie notamment) à travers le dégraissage et le décapage.
- Les traitements de surfaces : fluides de coupe, peintures, pigments, encres.
- L'industrie pétrolière à travers le traitement des eaux d'injection dans les gisements, la Desémulsification du pétrole et surtout la récupération assistée du pétrole [109, 110]. Elle permet d'extraire le pétrole emprisonné dans les capillaires rocheux par injection d'une microémulsion et abaissement de la tension interfaciale huile / liquide extracteur.
- L'industrie agro-alimentaire : Ce sont des additifs utilisés dans la préparation d'aliments tels que les assaisonnements et les mayonnaises, la microémulsification d'huiles parfumées pour les arômes, [111], la fabrication de margarines et de beurres [112].
- La cosmétologie [113] et les produits d'hygiène : Les tensioactifs sont les éléments de base pour la formulation de ces produits. + La pharmacologie [114] et la médecine vectorisation de principes actifs, microémulsification d'huiles perfluorées en tant que substituts du sang [115-117].
- Les matières plastiques : dispersions de PVC, plastiques antistatiques, polymérisation.
- L'agriculture : Formulation et application d'engrais et de produits phytosanitaires.
- Les milieux réactionnels sous forme de microémulsions [118- 120] : Ces structures augmentent considérablement les surfaces de contact et mettent en présence les réactifs dans des espaces réduits, favorisant ainsi les réactions. Elles jouent alors un rôle de catalyseur. En outre, les interfaces amphiphiles induisent des orientations spécifiques qui permettent une certaine stéréosélectivité [121,122].
- L'extraction liquide-liquide de polluants organiques, de sels ou de métaux et le transport de solutés tous deux en milieux micellaires [123,124].

I.3. LES MICROEMULSION ET LES SYSTEMES MICELLAIRES

I.3.1. Introduction

Les microémulsions sont traditionnellement traitées comme des systèmes diphasiques où un liquide est dispersé dans un autre liquide non miscible au premier, l'interface est stabilisée par une couche monomoléculaire d'une substance amphiphile. Parmi les dispersions aqueuses donc, les

microémulsions, du fait de leurs nombreuses utilisations dans tous les domaines, méritent une attention particulière.

I.3.2. Généralités

Il existe différents systèmes, lorsque l'on mélange de l'eau, de l'huile et un tensioactif, ceux dispersés hors équilibre, et ceux dispersés à l'équilibre. La première désignation est relativement facile à reconnaitre : il s'agit de macroémulsions (ou simplement dénommées émulsions). Ces dernières sédimentent sous l'action de la gravité et se séparent plus au moins rapidement en deux phases. Quant aux systèmes dispersés à l'équilibre, ce sont des microémulsions dont l'eau, l'huile et le tensioactif forment une seule phase à l'équilibre thermodynamique. Emulsions et microémulsions diffèrent par la taille des objets dispersés, [107].

I.3.3. Les microémulsions

Le terme « microémulsion », proposé par Hoar et Schulman, est également constituée par deux liquides insolubles l'un dans l'autre (un solvant polaire structuré tel que l'eau et un solvant apolaire telle qu'une huile) et un tensioactif (TA) ou un mélange constitué d'un tensioactif et d'un co-tensioactif (CoTA), [125 ; 126].

Les microémulsions sont des systèmes très intéressants, de structures thermodynamiquement stables et transparentes, formées sans apport d'énergie par simple mélange des constituants. Les microdomaines ne sont pas nécessairement sphériques et sont de petites dimensions, inférieur à 100 nm [126]. Ces mélanges sont à l'échelle macroscopique homogène et transparente, et à l'échelle microscopique, ils sont formés de domaines d'eau et de domaines d'huile, séparés par une monocouche (film) de molécules amphiphiles permettant la coexistence de ces deux liquides immiscibles. Les microémulsions les plus communément rencontrées sont représentées dans la figure I.12 : A) microémulsions directes huile dans eau ; B) microémulsions inverses eau dans huile ;C) phase bicontinue.

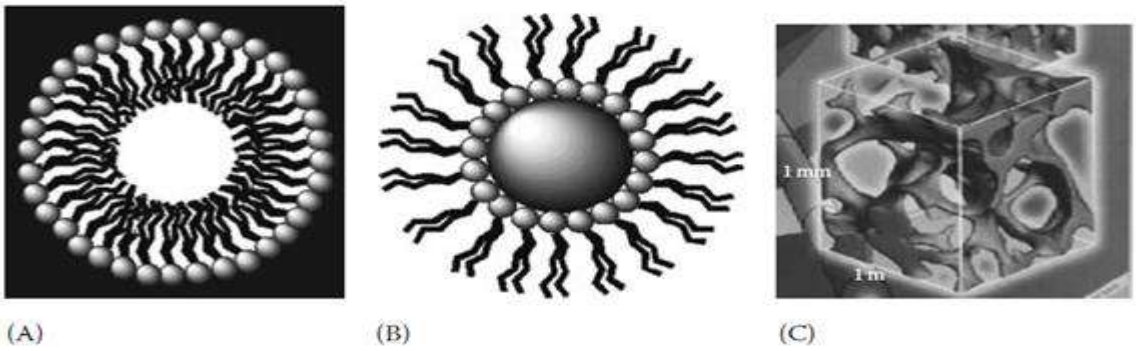


Figure I.12. Structure des microémulsions

I.3.4. Représentation schématique des microémulsions

Il existe différents types des microémulsions, Chaque système eau-huile-tensioactif est caractérisé par les intéractions et relations existant entre les différents constituants, représentées sur la figure I.13. Selon théorie de WINSOR, introduite il y a plus de 50 ans, qui permet de rendre compte de l'effet des variables de formulation (nature des composés, salinité, nature de surfactif, température, pression et le rapport de composition huile/eau) sur le comportement de phase d'un système ternaire eau- huile- tensioactif dans le cas le plus simple où le tensioactif est, d'un côté, totalement compatible avec l'eau, et de l'autre, totalement compatible avec l'huile [127].

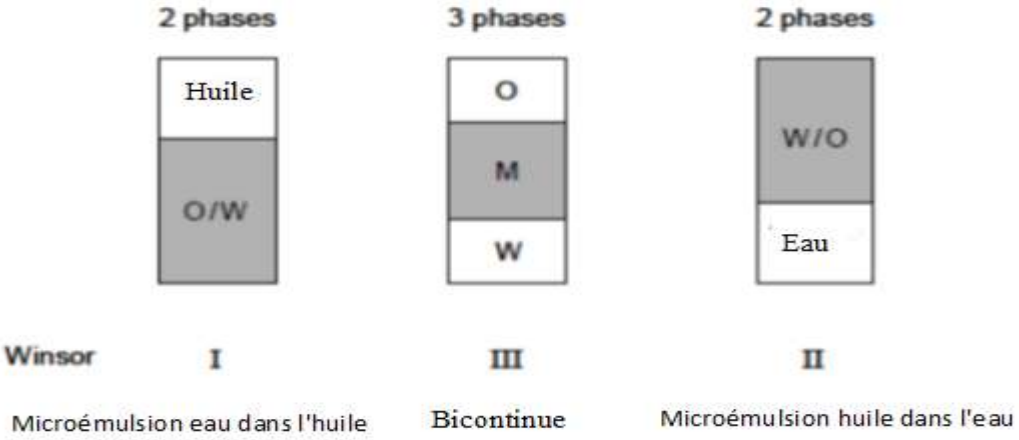


Figure I.13. Représentation des types de microémulsions

Dans la plupart des cas, l'une des phases est une micro émulsion, les autres étant constituées d'eau ou d'huile en excès. Winsor a été le premier à caractériser ces différentes phases et à établir une nomenclature qui distingue trois cas (Figure I.10) :

- Type I ou Winsor 1 : microémulsion huile dans eau en équilibre avec une phase huile supérieure en excès.
- Type II ou WinsorII : microémulsion eau dans huile en équilibre avec une phase eau inférieure en excès.
- Type III ou WinsorIII : phase microémulsion bicontinue intermédiaire en équilibre avec une phase eau inférieure et une phase huile supérieure en excès.

I.3.5. Caractéristiques des microémulsions

Une microémulsion se reconnaît à sa transparence et, à sa bonne résistance à la centrifugation.

La distinction entre une émulsion, et une microémulsion se fait par la taille des particules dispersées :

- Microémulsion : gouttelettes<1000A° (100 nm)
- Emulsion: gouttelettes>1000 A°(100 nm).

I.3.6. Théorie de Winsor

La théorie de Winsor est fondée sur une approche qui associe la situation physicochimique à l'interface au comportement de phase. Si l'on appelle "A" l'énergie d'interaction moléculaire par unité de surface, et que l'on utilise les indices "H" pour l'huile, "E" pour l'eau et "C" pour le film interfacial, on peut représenter les différentes interactions au voisinage de l'interface (Figure I.14).

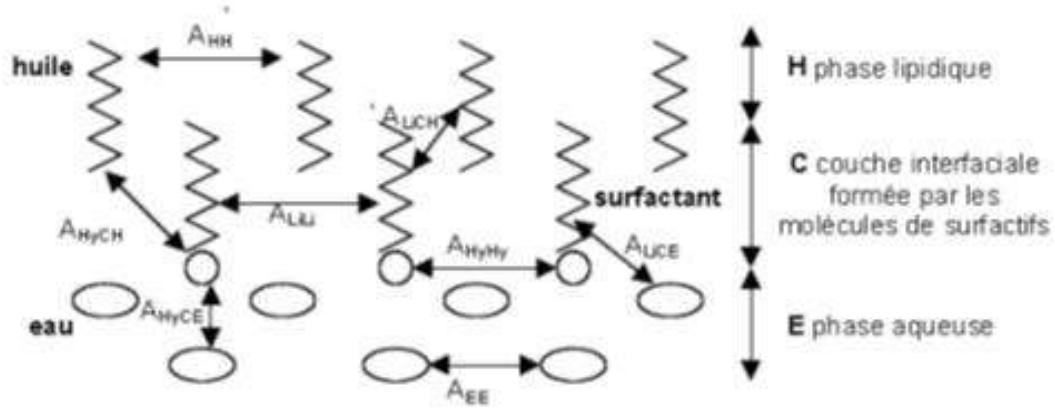


Figure I.14. Representation des energie d'interactions a l'interface entre les differents composés.

On définit alors le rapport R (rapport de Winsor) comme :

$$R = \frac{A_{CH}}{A_{CE}} \quad \text{(I.1)}$$

D'après Winsor, la valeur de R conditionne le type de courbure de l'interface (concave ou convexe) résultant de ces interactions moléculaires [128].

Si R<1, le film interfacial a plus d'interaction avec la phase aqueuse et tend à former une courbure concave, c'est-à-dire avec l'huile vers l'intérieur de la courbure. Les micelles sont directes et le comportement de phase est WI.

I.3.7. Représentation d'un système ternaire ou quaternaire

Dans les systèmes à trois constituants, l'eau (E), le tensioactif (TA), l'hydrocarbure ou l'huile (H). Le mélange sera représenté par un point M situé dans le triangle équilatéral (Figure I.15).

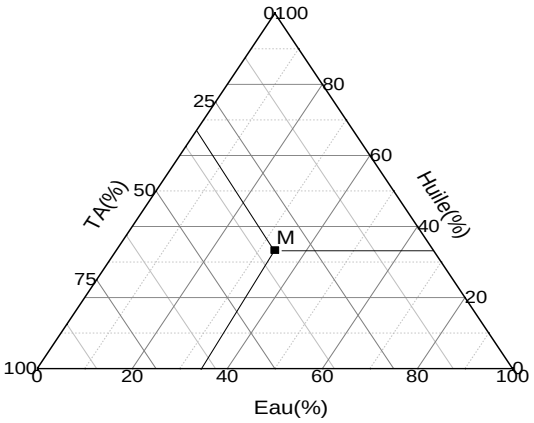


Figure I.15. Représentation d'un diagramme ternaire

Dans les mélanges quaternaires, on doit utiliser un tétraèdre régulier E, TA, H et CTA (alcool). On peut se ramener à une représentation plane en s'intéressant à des coupes du tétraèdre par des plans, cette représentation est appelée pseudo-ternaire.

L'obtention d'une phase unique contenant à la fois de l'eau, de l'huile et un tensioactif, n'est possible que pour des compositions et température bien particulières. Il est possible, grâce à la construction d'un diagramme de phase de mettre en évidence le nombre et la localisation des différentes phases en fonction de la composition du système (Figure I.16).

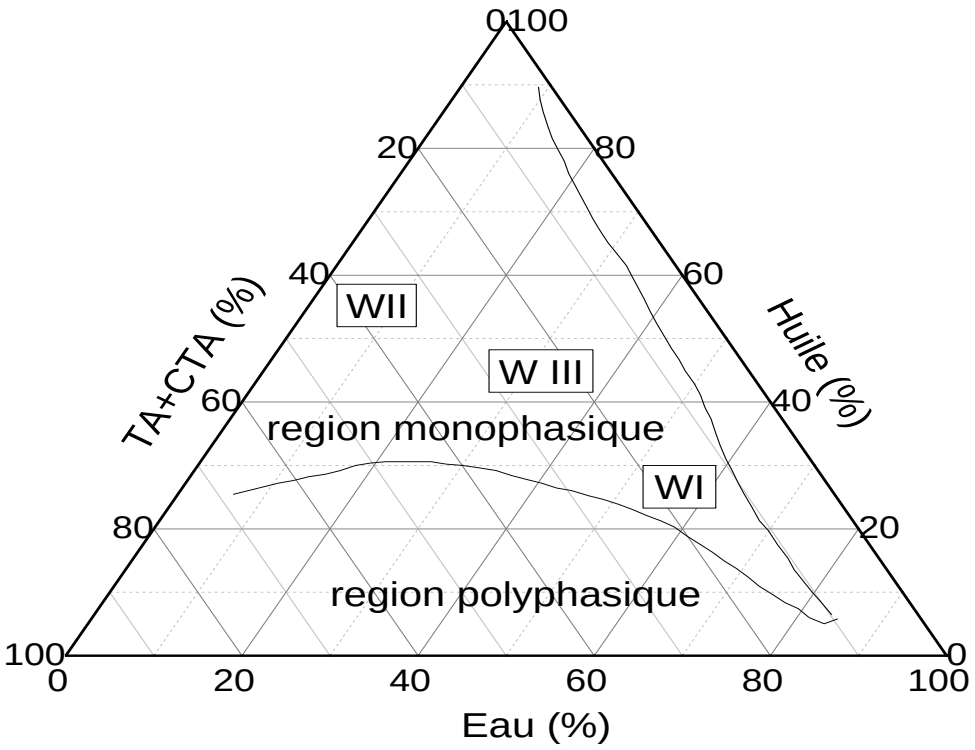


Figure I.16. Représentation d'un diagramme Pseudo-ternaire

A une température donnée, le diagramme de phase se présente sous forme d'un triangle équilatéral où chaque sommet correspond à une fraction massique de 1 pour chaque composante (Figure I.17). Il permet de repérer les frontières entre des domaines présentant des phases monophasiques ou polyphasiques.

Dans la région riche en eau, il se forme préférentiellement des microémulsions directes huile dans l'eau (WI), alors que dans la région du diagramme riche en huile, se forment plutôt des microémulsions inverses (WII). Dans le milieu structures bicontinues (WIII). Cette dernière peut être décrite comme un réseau de canaux d'huile et d'eau, produit par la coalescence des microémulsions directes et inverses (Figure I.14).

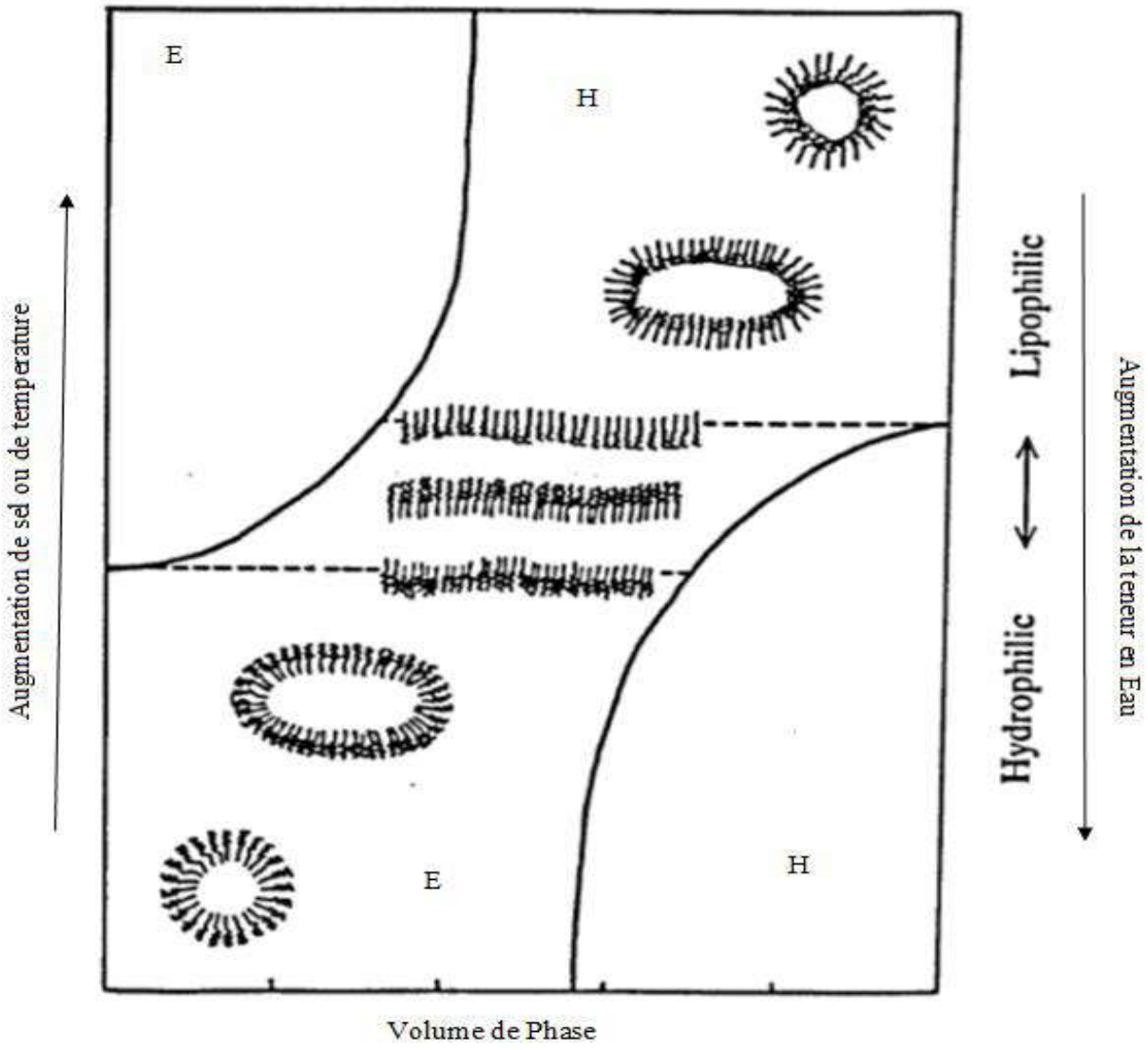


Figure I.17. Paramètre influencant la transition des microemulsions

Dans chaque diagramme, il existe une zone monophasique et une ou plusieurs zones polyphasiques. A concentration nulle en surfactif, la zone polyphasique correspond à l'immiscibilité partielle entre les phases aqueuse et huileuse pures situées aux sommets E et H. Lorsque la concentration en surfactif augmente, cette zone d'inmiscibilité diminue jusqu'à disparaître à forte concentration. Le comportement de phase de type Winsor I (WI) est en relation avec un comportement biphasique où une ligne de partage indique l'équilibre entre une phase aqueuse riche en tensioactif (microémulsion aqueuse) dont les micelles gonflées contiennent une certaine quantité d'huile, et une phase huileuse quasiment pure. Le comportement de type Winsor II (WII) est analogue, excepté qu'il s'agit cette fois d'une microémulsion huileuse en équilibre

avec une phase aqueuse quasiment pure. Entre ces deux états, il y a le comportement de type Winsor III (WIII) faisant apparaître deux zones biphasiques (à droite et à gauche sur le diagramme) décrites de la même façon que précédemment, et une zone triphasique centrale. Celle-ci correspond à la présence d'une phase aqueuse et d'une phase huileuse presque pures en équilibre avec une phase riche en tensioactif. Cette phase est souvent appelée « phase médiane ou bicontinue » en raison de sa position dans un tube à essai et solubilise à la fois de l'huile et de l'eau en excès. Cette phase médiane contient des structures lamellaires (cristaux liquides) ou spongieuses (microémulsions), souvent bicontinues qui ne sont dispersibles ni dans l'eau ni dans l'huile. Ce comportement WIII est particulièrement important car il correspond à une tension interfaciale très basse [129-133].

Si R>1, les interactions imposent la formation de micelles inverses et le comportement est de type WII. Ici, c'est l'eau que l'on retrouve vers l'intérieur de la courbure.

Lorsque R = 1, on a des structures diverses, souvent bicontinues et dont l'interface a une courbure nulle. C'est le comportement WIII [129,130].

Les microémulsions ont été extrêmement étudiées durant les dernières années, grâce à la grande potentialité de leurs applications aussi bien dans l'alimentation, la détergence, la cosmétique que dans les sciences pharmaceutiques. Dans un tout autre registre, elles sont utilisées pour la récupération assistée du pétrole et dans le domaine de remédiation de l'environnement.

Chapitre II
Matériels et Méthodes

II.1.Introduction

Ce chapitre traite la description des procédures expérimentales, matériaux et équipements et les méthodes d'analyse utilisés dans cette thèse.

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

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

II.2. Propriétés des produits utilisés

II.2.1 Tensioactifs

Pour cette étude, on a utilisé trois tensioactifs anioniques, deux types conventionnels: dodécylsulfate de sodium (SDS) et dodécylbenzènesulfonate de sodium (SDBS) et un troisième qui représente une nouvelle génération des tensioactifs appelés tensioactifs étendus.

- **Tensioactif étendu (extended surfactant)**

Le tensioactif étendu utilisé dans cette étude est l'éther alkyl-sulfates de polypropylène oxyde (X-AES), avec 12 à 14 carbone dans la queue d'alkyle, 16 l'oxyde de propylène (PO) et deux oxydes (OE) des groupes éthylènes insérés entre la tête et la queue hydrophile hydrocarboné (Figure II.1). Le groupe de liaison lipophile est les groupes d'oxyde de polypropylène et les deux groupes d'oxyde de polyéthylène sont des groupes de liaisons hydrophiles [134]. Les caractéristiques de ce tensioactif sont données dans le Tableau II.1.

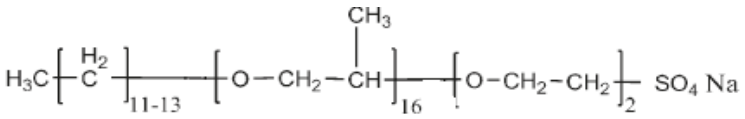


Figure II. 1 Formule semi développée d'une molécule de X-AES

Tableau II.1 : Propriétés du X-AES

Formule brute	$C_{12\text{-}14}$-PO_{16}-EO_2- SO_4Na
Aspect physique et couleur	Liquid jaune pale
Pureté	99%

- **Dodecyl sulfate de sodium (S.D.S)**

Le dodecyl sulfate de sodium (S.D.S), communément appelé lauryl sulfate de sodium, est un sel de sodium d'ester sulfurique et d'alcool l'aurique. Possédant uneformule moléculaire $C_{12}H_{25}SO_4Na$. La structure semi-développée du SDS est représentée sur la Figure II.2. Les caractéristiques de ce tensioactif sont données dans le Tableau II.2.

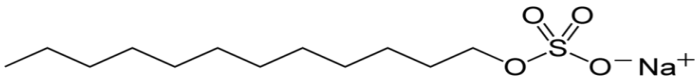


Figure II. 2: Formule semi développée d'une molécule de SDS

Tableau II.1 : Propriétés du SDS

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	100 $g \cdot l^{-1}$
Pureté	99 %

- **Dodecyl benzène sulfonate de sodium (SDBS)**

Le dodecyl benzène sulfonate de sodium (SDBS) est la matière première pour la fabrication de quelques détergents possédant une formule moléculaire $C_{12}H_{25}SO_4Na$, La structure semi développée du SDBS est représentée sur la figure II.3. Les caractéristiques de ce tensioactif sont données dans le Tableau II.3.

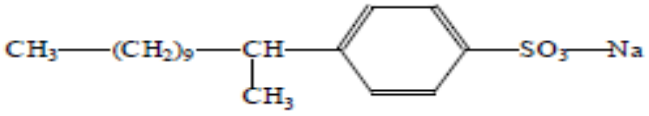


Figure II.3. Formule semi développée d'une molécule de SDBS

Tableau II.3 Propriétés du Le dodecyl benzène sulfonate de sodium (SDBS)

Formule brute	$C_{18}H_{29}NaO_3S$
Masse molaire	348.48 g mol^{-1}
Solubilitédans l'eau	20%
Aspect physique et couleur	solide jaune pale
Pureté	90%

II.2.2.2 Décane

Le décane est un hydrocarbure saturé de la famille des alcanes de formule brute $C_{10}H_{22}$ qui possède 75 isomères (Figure II.4), est obtenue à partir de fournisseur Sigma Aldrich ChemicalCompany. Les propriétés physico-chimiques sont répertoriées dans le Tableau II.4.

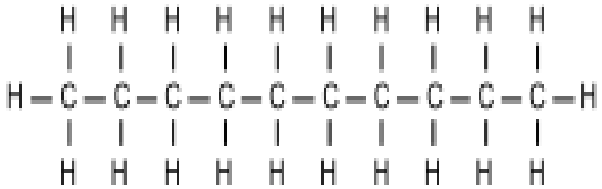


Figure II.4 Structure chimique de décane

Tableau II.4 Caractéristiques physiques du décane

Formule	$C_{10}H_{22}$
Masse volumique 25°C	730,00 kg/m³
Masse molaire	142,29 g/mol
Solubilité dans l'eau 25°C	0.052 mg/l
Viscosité 25°C	0,833 mPa·s
Point d'ébullition	174,1 °C
Point de fusion	-29.7 °C
pureté	≥ 99 %

II.2.2.3. Pétrole brut

Le Pétrole brut algérien utilisé a été obtenu à partir de centre de collecte située à Haoudh Elhamra (Hassi Messaoud, sud de l'Algérie). Les propriétés physico-chimiques du pétrole brut sont illustrées dans le Tableau II.5.

Tableau II.5. Caractéristiques du pétrole

Propriétés	Valeurs
API°	45.8
Densité (25°C)	0.7980
Teneur en Sel (%)	0.0039
Viscosité cinématique (m^2/s) (25 °C)	$0.243\ 10^{-6}$
Sulfure(%)	0.1
Paraffin, X_P(%) (70 – 380 °C)	62.55 [135]
Naphthenic, X_N(%) (70 – 380 °C)	26 [135]
Aromatic, X_A (%) (70 – 380 °C)	11.45 [135]

II.2.2.4Alcools

a/ Butanol

On a utilisé le Butanol dont la formule brute est $C_4H_{10}O$. Le butanol-1 est utilisé comme Co- tensioactif. Les propriétés du butanol-1 sont données dans le Tableau II.6.

Tableau II.6. Caractéristiques du butanol-1

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

b/ Pentanol

Le pentan-1-Ol prend de nombreuses autres appellations dont pentanol, alcool amylique (ou alcool amylique primaire normal ou encore alcool n-amylique) et alcool n-pentylique. Il s'agit d'un alcool incolore et inflammable de catégorie 3 dont la toxicité est aiguë. Il est irritant pour la peau et les muqueuses. Les propriétés du pentanol sont données dans le Tableau II.7.

Tableau II.7. Caractéristiques du pentanol

Densité	814.40 kg/m³
Point de fusion	-79 °C
Classification	Alcool
Masse moléculaire	88.15 g/mol

II.2.5.Autres Produits

Les autres produits utilisés dans cette étude sont les suivants :

- Blue de méthylène
- Sel (NaCl)
- Dichromate de potassium
- Sel De Mohr
- Acide Sulfurique
- Sulfate d'argent
- Sulfate de mercure

Tous ces Produits ont été obtenus soit directement chez le fabricant ou par l'intermédiaire d'un distributeur et ont été utilisés sans purification.

II.2.2.6. Sable

Etant donné l'importance des déversements des quantités d'hydrocarbures provenant des centres de production et de traitement situés en majorité dans le sud algérien, nous avons opté pour les trois sables suivants :

- un sable provenant d'Adrar, une localité à environ 1500Km d'Alger,
- sable d'Ouargla, située à 820 km au Sud d' Alger,

Le sol a été séché au soleil, il a été rincé abondamment avec de l'eau distillée et séché à 105 °C pendant 24 heures. Pour éliminer la fraction dont le diamètre est supérieur à 2 mm, le sol sec a été tamisé suivant la norme AFNOR X 31-101 (AFNOR, 1994), puis conservé à l'abri de la lumière [136].

Afin de mieux appréhender les divers phénomènes observés au cours des expériences, nous procédons à la caractérisation physico-chimique des sables sélectionnés (Figure II.5), en vue d'utiliser les différences éventuellement constatés au niveau de l'interprétation des résultats ultérieurs.



Figure II.5 Sables utilisés

II.3. Méthodes

II.3.1. Mesure de la tension superficielle et la CMC

La concentration micellaire critique (CMC) et de la tension superficielle des solutions d'agents tensioactifs ont été déterminées par la méthode de l'arrachement de l'anneau en utilisant un modèle de tensiomètre Du Nouy 70545 fabriqué par CSC Scientific Company, Inc. La concentration micellaire critique (CMC) a été déterminée par mesure de la tension superficielle par rapport à la concentration en agent tensioactif, la valeur de la tension de surface a été tracée lorsqu'une lecture stable a été obtenue pour une concentration du tensioactif donné, indiqué par au moins trois mesures consécutives ayant pratiquement la même valeur. La valeur CMC de chaque agent tensioactif a été obtenue par un tracé classique de la tension superficielle par rapport à la valeur du logarithme de la concentration en agent tensioactif, sur une large gamme de concentration (Figure II.6). Toutes les mesures ont été réalisées à la température ambiante.

II.3.1.1. CMC de tensioactifs

Une étude tensiomètrique dans l'eau a été menée dans le but de déterminer les concentrations micellaires critiques de ces systèmes (CMC). Au-dessus d'une certaine concentration du tensio-actif dans un milieu aqueux, les monomères tensioactifs commencent à assembler pour former des agrégats nommés des micelles, [137-139]. Comme nous pouvons le voir sur la Figure II.6, l'adsorption des tensioactifs aux interfaces présente un profil classique pour les trois tensioactifs et on peut voir que la tension superficielle diminue très rapidement avec l'augmentation de la concentration du tensioactif avec une présence de plateaux caractéristiques des phénomènes d'agrégation. Les valeurs de CMC ont été déterminées par l'intersection de deux segments linéaires à une courbe de la tension superficielle en fonction du logarithme de la concentration de l'agent tensioactif. On peut noter une influence bien plus importante de la longueur de la chaîne alkyle sur l'activité de la tension de surface et étant donné que la longueur de la chaîne d'agent tensioactif est un facteur majeur qui contrôle les interactions hydrophobes et la micellisation [138-139]. Les valeurs de CMC des deux tensioactifs sont présentées dans le Tableau II.9. Les valeurs expérimentales de CMC du SDS et du SDBS sont proches de celles rapportées par Zhao et al. [140].

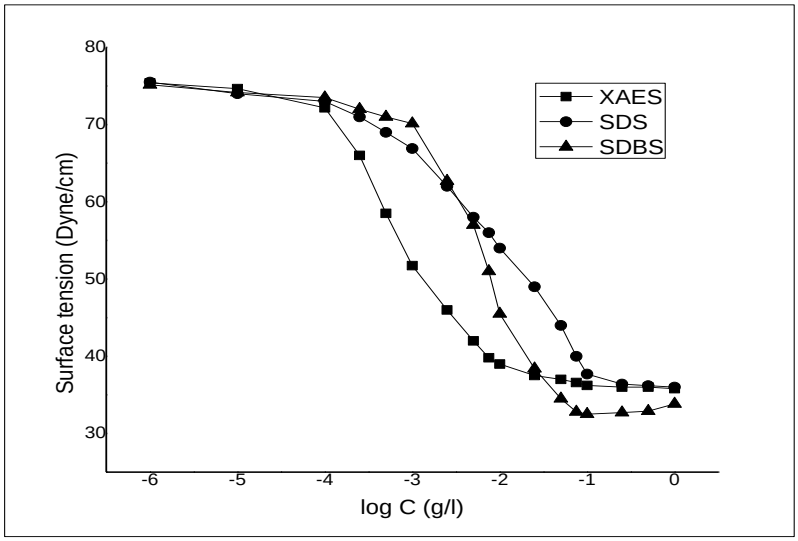


Figure II.6. Évolution de la tension de surface par rapport à la concentration totale en tensioactif (C)

Les valeurs de la CMC du SDS, SDBS et X-AES sont présentées dans le Tableau II.8. Les valeurs obtenues pour le SDS, SDBS sont proches de celles rapportées par Zhao et al. [140], où la CMC du SDS est supérieure à celle de SDBS. Par rapport à eux, la valeur de CMC de X-AES est très faible; elle est

d'environ 17 fois et 34 fois la CMC de SDBS et celle de SDS respectivement, qui est due peut être à sa longueur de chaîne élevée par rapport à celle de SDS et SDBS

Table II.8 Caractéristiques des agents tensioactifs choisis

Surfactant	MW (g/mol)	CMC $(g/l)\times10^{-3}$	CMC* $(g/l)\times10^{-3}$	Temp Krafft . (°C)
X-AES	_	46.7	_	<0 [134]
SDS	288.38	1620	1586	16 [141]
SDBS	348.5	794.3	963.2	12 [141]

CMC *: Concentration micellaire critique obtenue par **Zhao et al.** [140]

En effet, il a été montré que l'introduction de quelques unités d'oxyde d'éthylène dans la structure moléculaire des sulfates d'alkyle augmente la solubilité de ces tensioactifs dans l'eau et améliore leurs propriétés tensioactives en abaissant les valeurs de concentration micellaire critique [102]. Si nous allons un peu plus loin, le concept de l'extension de l'agent tensioactif montre que les groupes lipophiles et hydrophiles (PO et EO) seront plus insérés ou étirés à la fois dans la phase polaire (eau) et la phase apolaire (air) [142]. Par la suite, l'adsorption des molécules de tensioactif à l'interface augmente, et la quantité d'agent tensio-actif nécessaire à l'interface sera réduite [18,111]. Ainsi, la CMC d'un tensioactif étendu sera inférieure à celle d'un agent tensioactif conventionnel similaire. Dans ce contexte, Rosen [65] a déclaré que la longueur de la chaîne d'agent tensioactif est un facteur déterminant majeur pour la micellisation et les interactions hydrophobes. Et la longueur de chaîne hydrophobe décide la concentration de micellisation. Selon Klaus et al. [104], cela est dû à l'influence des groupes CH_2 ; ils ont montré que pour une substitution de deux groupes CH_2, la CMC diminue par un facteur de 0,25.

Minana-Perez et al. [78] ont rapporté les valeurs de CMC de tensioactifs étendues avec différentes longueurs de chaîne de PO. Pour les agents tensioactifs avec 14 groupes de PO, ils ont trouvé une valeur de 30 µM. Cependant, Klaus et al. [134] a indiqué que d'autres auteurs ont trouvé une valeur CMC égale à 80 µM pour un agent tensioactif étendu similaire à celui utilisé dans cette étude et contenant 14 groupes de PO. Par rapport à ce résultat, la valeur CMC observée dans cette étude pour la X-AES avec 16 groupes PO (35 µM) est très faible. Ce résultat est en accord avec les résultats d'He et al. [143], récemment publiés.

II.3.2 Solubilisation des hydrocarbures par les tensioactifs

L'utilisation des tensioactifs dans les procédés de dépollution des sols repose principalement sur le pouvoir solubilisant de l'agent de surface et son affinité pour extraire les HC du sol. De ce fait, nous avons opté pour la détermination du rapport massique de solubilisation (WSR), et du coefficient de partage micelle/eau (K_m) des tensioactifs utilisés par des essais de solubilisation réalisés sans sol.

La solubilisation du décane et pétrole brut dans des solutions d'agents tensioactifs a été mesurée entre 0,1 et 10 CMC et 1 CMC et 20 CMC respectivement. Cette gamme de concentration a été prise afin d'étudier l'effet de la concentration micellaire sur la solubilisation. Dans des erlenmeyers de 250 ml on met 20 ml de solution tensioactive contenant 0,2 ml de décane et la même chose pour le pétrole brut, 20 µL de pétrole dans 20ml de solution tensioactive. Les flacons d'échantillon ont été scellés avec un bouchon à vis pour éviter toute perte de solution. Ces échantillons ont ensuite été agités à 200 tours par minute pendant une période de 24, 48, 72 et 96 heures sur un agitateur magnétique à température ambiante (20-25°C). Les solutions ont été soumises à une centrifugation à 4000 trs/min pendant 1 heure afin de séparer l'excès non solubilisé de l'huile à partir de la solution. La concentration d'huile solubilisée a été déterminée par spectrophotométrie avec un spectrophotomètre GBC Cintra avec un double faisceau (Modèle UV / VIS 303, GBC, Australie). La concentration en agent tensioactif a été maintenue constante dans les deux cellules de référence et de mesure pour éliminer l'effet de l'agent tensioactif sur l'absorbance UV. L'absorbance de décane et de pétrole brut a été déterminée à une longueur d'onde de 200 et 208 nm respectivement, et les quantités solubilisées ont été déduites (par) des courbes étalonnages établis avec une concentration différente du décane et de pétrole brut en présence du pentanol.

II.3.3. Formulations des microémulsions et diagramme de phase

La formation des microémulsions est obtenue par la méthode de titrage par l'ajout de l'alcool comme un cotensioactif dans des mélanges à différentes compositions de saumure/hydrocarbure/tensioactif à température ambiante. Lorsque on mélange le système saumure/hydrocarbure/tensioactif on obtient un aspect trouble de mélange après l'ajout de cotensioactif le mélange devient transparent, ce qui prouve la formation de microémulsions.

Afin de mettre en évidence la formulation des microémulsions à base de décane, un colorant est dissous dans l'alcool ce qui permet de bien visualiser les régions de microémulsions pour les trois types de Winsor (I, II et III).

Pour l'obtention d'un diagramme de phases pseudo ternaire et délimiter le domaine d'existence des microémulsions, nous avons préparé plusieurs solutions dans des tubes à essai contenant des différents pourcentages de mélanges de tensioactif- cotentioactif-eau-hydrocarbure. Chaque solution est représentée par un point dans le diagramme de phase.

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

Les diagrammes de phase pseudo-ternaires triangulaires ont été établis par la méthode de conventionnel dans un diagramme pseudo-ternaire on pourcentage massique de saumure, d'hydrocarbure et pourcentage massique de tensioactif plus cotensiactif.

II.3.4. Caractérisation des microémulsions

II.3.4.1. Granulométrie

Les systèmes optiquement isotropes pour les systèmes Winsor I et II ont été analysés au moyen d'un nanosizer de marque Malvern model ZS90 afin de faire une étude granulométrique des phases dispersées dans la phase continue. Il est équipé d'un laser He-Ne à 633 nm. La mesure de la taille des gouttelettes a été faite à un angle fixe de 90° à 25°C.

II.3.5. Détermination des propriétés des sables

II.3.5.1. Masse volumique absolue

La masse volumique absolue du sol a été déterminée par la méthode du pycnomètre, qui consiste en la saturation des interstices existants entre les particules du sol par de l'eau (Figure II.7). La valeur de la masse volumique obtenue est la moyenne de deux mesures [144] :

$$\rho_{abs}=m/ (V2-V_1) (g/cm^3) \quad \text{(II.1)}$$

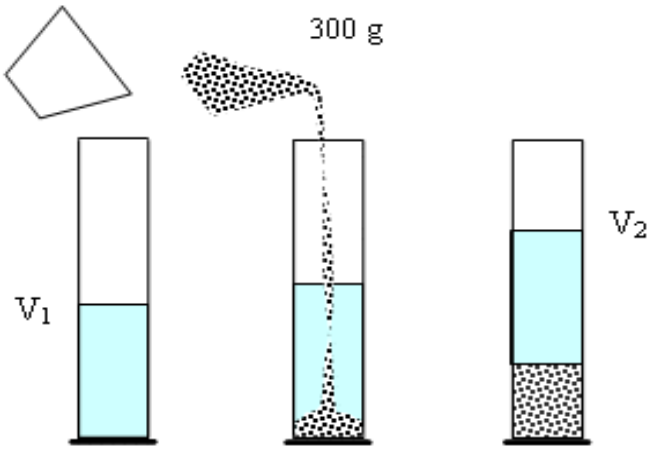


Figure II.7 Eprouvettes de mesure

II.3.5.2. Granulométrie

L'analyse granulométrique a été réalisée conformément à la norme AFNOR X 31-107 (AFNOR, 1994), où le sable passe à travers une série de mailles décroissantes (Figure II.8) dont on pèse le refus de chaque tamis [136], qui permet de déterminer le diamètre moyen des particules (d_p), et l'importance pondérale des différentes particules minérales en différenciant les argiles (< 2 µm), des limons (2 < d < 50µm) et des sables (50 < d < 2000 µm).



Figure II.8 Série de tamis

II.3.5.3. Taux d'humidité

L'humidité du sol est déterminée selon la norme NF X 31-102 (AFNOR, 1994)[136], elle est appliquée sur un échantillon de sol fraîchement prélevé. Son principe repose sur un séchage à *105*°C d'une masse m_0 de sol pendant une heure. Le taux d'humidité est calculée par :

$$Hu = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100 \qquad \text{(II.1)}$$

Avec m_0 : masse de l'échantillon avant séchage (g) ;

m_1 : masse de l'échantillon après séchage (g) ;

Hu: taux d'humidité (g d'eau/ 100 g de sol humide) exprimé en %.

II.3.6. ETUDE EXPERIMENTALE EN SYSTEME DYNAMIQUE (EN COLONNE)

II.3.6.1. Description de l'installation expérimentale

Le dispositif expérimental utilisé dans cette étude est présenté sur la Figure II.9. Il comporte deux parties essentielles : La première constitue la pompe centrifuge d'alimentation de type ISMATEC SA. CH-8152 (Switzerland) ; elle assure la circulation des solutions dans le milieu poreux.

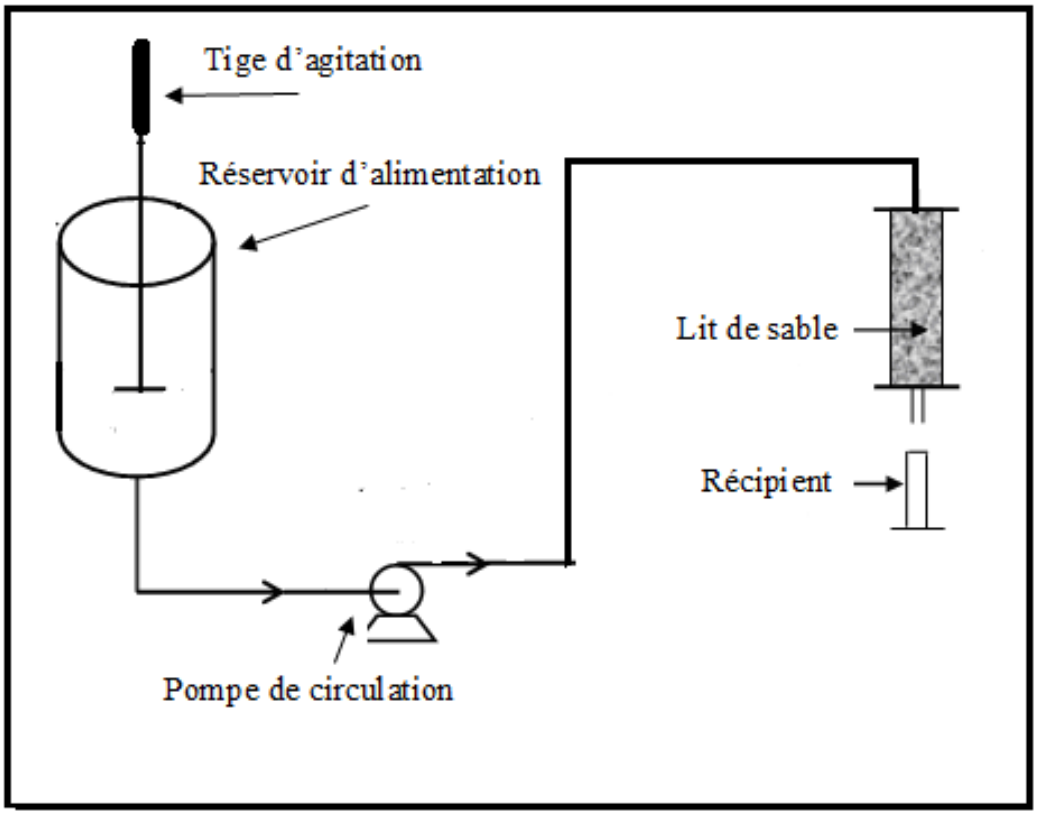


Figure II.9 Schéma de l'installation expérimentale

La seconde partie du dispositif est la colonne de sol (Figures II.9 et II.10). Elle est constituée d'un cylindre en verre Pyrex (diamètre intérieur de *2,5* cm et *15* cm de hauteur). Des grilles métalliques inoxydables perforées de diamètre très faible sont placées à chaque extrémité de la colonne en permettant ainsi une distribution uniforme de la solution dans le lit et d'éviter l'entraînement des particules hors du lit. L'entrée et la sortie de la colonne, sont des cylindres à extrémité rétrécie en verre pyrex, reliés à la colonne par des brides métalliques séparées entre elles par des joints en téflon.

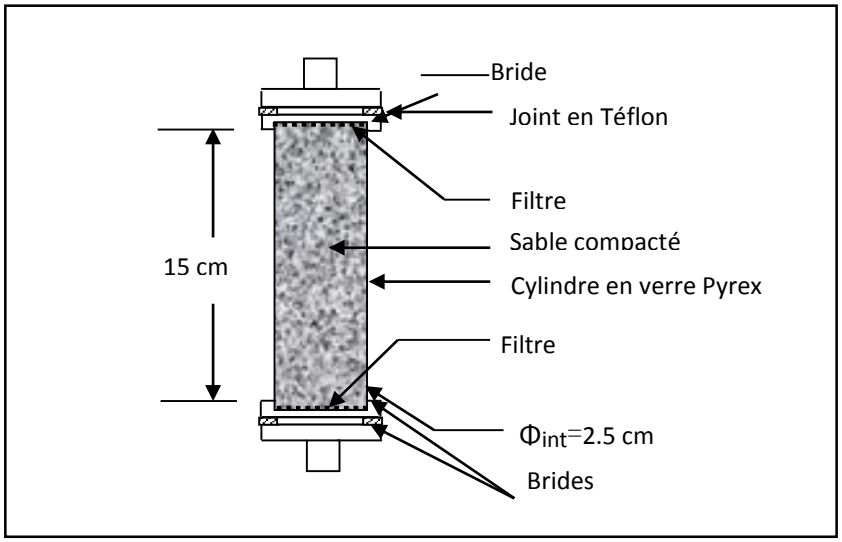


Figure II.10 Caractéristiques de la colonne utilisée

II.4.2 Procédure expérimentale

La procédure de remplissage de la colonne adaptée dans ce travail consiste à introduire le sol sec contaminé et le compacter par incrément constant. La compaction est assurée par un tapotage constant et uniforme de la colonne d'une manière régulière en utilisant une tige en bois. Cette méthode permet d'obtenir une densité apparente reproductible égale à 1.53, 1.72 et 1.76 g.cm^{-3} pour les sables Ouargla, Adrar et Station respectivement. L'alimentation se fait en mode descendant (percolation). Les tuyaux permettant l'alimentation en eau et en solution tensioactive de la colonne sont en PVC et sont raccordés à un robinet d'arrêt placé à l'entrée de la colonne.

II.4.3 Caractérisation de la colonne de sol

II.4.3.2 Conductivité hydraulique et perméabilité

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

$$\varepsilon = 1 - (m / \rho_s . L . \Phi) \qquad \text{(II.3)}$$

Où m est la masse du sol dans la colonne (g) ; Φ est la section de la colonne (m^2) ; ρ_s est la masse volumique du sol (kg.m^{-3}).

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

La loi de Darcy est donné par :

$$Q = \frac{K_H \times s}{\rho \times g} \times \frac{\Delta P}{L} \qquad \text{(II.4)}$$

Où Q est le débit d'écoulement, exprimé en $m^3.s^{-1}$, K_H est la conductivité hydraulique du milieu poreux ($m^2.s^{-1}$), $\frac{\Delta P}{L}$ est la perte de charge linéaire ($Pa.m^{-1}$), ρ est la masse volumique du liquide ($kg.m^{-3}$), g est l'accélération gravitationnelle ($m.s^{-2}$) et s, la surface de l'écoulement.

Aussi, la perméabilité intrinsèque du milieu poreux peut être déduite de l'équation suivante [145] :

$$k = \frac{K_H.\mu}{\rho.g} \qquad \text{(II.5)}$$

Où k est la perméabilité intrinsèque du milieu poreux (m^2) et μ est la viscosité dynamique du fluide ($kg.m.s^{-1}$).

Il existe des extensions a ce modèle cependant, elles sont appliqués pour des cas très spécifiques (Forshheimer, Brinkman, BDF….).

II.6.2. Procédé de dépollution

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

L'objectif de cette expérience est de voir l'effet de l'eau, les solutions tensioactives en absence et en présence d'alcool, la nature (structure) de tensioactifs et même la nature de sable sur le rendement de dépollution. Dans cette expérience, on a choisi de contaminer 1 Kg de chaque sable avec 25g de pétrole pour des périodes de quinze jours et un mois afin de voir l'effet de l'âge de contamination sur la procédure de dépollution.

Pour le lavage avec l'eau distillée, on prend des échantillons en fonction du temps entre 30 min à trois heures, et pour les autres solutions la durée des procédures est 1 heure, et la prise des échantillons se fait chaque 15 min afin de suivre la cinétique de désorption en fonction du temps à l'aide de la méthode de dosage DCO pour des échantillons dilués de 1/100.

Afin de connaitre les quantités de pétroles récupérés (DCO), on doit éliminer les DCO de sable et la solution tensioactive et tensioactive-cotensioactif récupérées avec le pétrole. Pour cette raison, on détermine les DCO de sable et la solution tensioactive et tensioactive plus cotensioactive en absence et en présence de pétrole

La masse de pétrole récupéré est obtenue à l'aide d'une courbe d'étalonnage (m pétrole en fonction du DCO).

Pour cette étude on a choisi une solution de tensioactifs de concentration 6g/l, et les mêmes concentrations pour les solutions de tensioactifs plus cotensioactifs en présence de 10 ml de pentanol.

II.6.2.2 Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO)

Pour estimer la quantité d'oxygène nécessaire à un échantillon donné pour être oxydé, la méthode normalisée prévoit l'adjonction de dichromate de potassium pour permettre l'oxydation de toutes les matières organiques ou minérales. Cette réaction s'effectue en milieu acide et le mélange est porté à ébullition en présence d'un catalyseur ($AgSO_4$). À l'issue de cette réaction, il suffit de titrer le dichromate restant en solution et d'estimer, par différence, la quantité d'oxygène demandée par la réaction. Ce titrage est réalisé en réduisant le dichromate restant par une solution de sel de Mohr [Fe So4, $(NH_4)_2$ SO_4, $6H_2O$]. Afin de mettre en évidence le point d'équivalence, on ajoute un colorant (ferroine) qui donne à la fin de titrage une couleur bleu verdâtre jusqu'à marron rougeâtre.

Dans des tubes destinés pour la mesure de DCO, on met 10ml d'échantillon dilué au 1/100 dans un mélange contenant 0,2g d'$HgSO_4$+15ml d'acide sulfurique concentré (9.9g d'Ag_2SO_4 dans 1l de H_2SO_4)+5ml $K_2Cr_2O_7$ (0,25N ou 0,0477M) puis on les chauffe à une température de 150°C pendant 2 heures. Après chauffage, on ajoute un volume de 40 ml d'eau distillé et on les laisse refroidir.

Pour le dosage avec le sel de Mohr, on ajoute l'indicateur coloré (le feroine) et on détermine le DCO à partir de la relation suivante :

$$DCO= (V_{blanc}-V_{echant})*0.05*8000/10 \quad (II.6)$$

II.5 Estimation des rendements d'élimination

L'efficacité d'un procédé de dépollution est fréquemment exprimée par les facteurs : temps de traitement, quantités de produits et d'énergie consommées, et taux de dépollution exprimé par la quantité de polluant éliminée rapportée à sa quantité initiale dans le sol.

Le taux de dépollution exprimé par le rendement d'élimination des HC du sol, est défini pour chaque étape de lavage par les équations suivantes :

$$R_E = \frac{m_E}{m_i} \times 100 \quad \text{(II.7)}$$

$$R_{TA} = \frac{m_{TA} - m_E}{m_i} \times 100 \quad \text{(II.8)}$$

$$R_{TA+CTA} = \frac{m_{TA+CTA} - m_{TA}}{m_i} \times 100 \quad \text{(II.9)}$$

Avec R_E, RTA et R_{TA+CTA} : taux d'élimination de pétrole par l'eau et par les tensioactifs en absence et en présence d'alcool ;

m_i : masse initiale du sol en HC ($g.g^{-1}$) ;

m_E : masse du pétrole récupéré à la fin du lavage à eau ($g.g^{-1}$) ;

m_{TA} : masse du pétrole récupéré à la fin du traitement par tensioactif ($g.g^{-1}$) ;

m_{TA+CTA} : masse du pétrole récupéré à la fin du traitement par tensioactif plus Co-tensioactif ($g.g^{-1}$).

Chapitre III
Solubilisation des hydrocarbures par les tensioactifs étendus et anioniques

III.1. Introduction

En général, l'utilisation d'un système micellaire nécessite de l'étude du comportement du système tensioactif-huilé-eau et l'effet de l'agent tensioactif sur la solubilisation des hydrocarbures. Il est connu que les tensioactifs sont capables d'améliorer le transfert de masse de substances hydrophobes à partir d'un solide ou d'un milieu liquide dans une phase aqueuse en abaissant la tension interfaciale et en accumulant les composés hydrophobes dans des agrégats appelés micelles.

La solubilisation des hydrocarbures par les solutions de tensio-actifs utilisés pour la récupération améliorée du pétrole et la remédiation environnementale est directement liée à natures et la structure des tensioactifs. Elle dépend encore de la nature de l'hydrocarbure.

Dans la récupération du pétrole, d'importante~~s~~ quantité~~s~~ de pétrole resteront dans les interstices du roche poreuse. Ces gouttelettes d'huile sont piégées dans les pores par capillarité [69]. Le déplacement de l'huile résiduelle nécessite de très faibles tensions interfaciales entre les phases dans les pores de sorte que les forces capillaires résistantes peuvent être réduites [66, 146-148].

Les accidents de pollution par les hydrocarbures des sols et des eaux souterraines sont des phénomènes communs et ont causé des problèmes écologiques et sociaux qu'il est important de les résoudre [52, 68, 149-150]. La majeure partie des travaux sur les processus de remédiation renforcés par les tensioactifs ont constaté que la solubilisation est le mécanisme puissant pour éliminer les substances huileuses dans les sols contaminés. Ces problèmes de contamination ont attiré des intérêts particuliers dans les dernières décennies et sont encore présenter un défi pour les scientifiques et les ingénieurs.

Dans ce chapitre, on examine une méthodologie généralement utilisée pour caractériser les propriétés des mélanges eau-huile tensio-actifs en matière de solubilisation. Cette étude systématique a été menée pour sonder une meilleure compréhension de l'effet d'un agent étendu (X-AES) et deux autres conventionnels (SDS, SDBS) de solubiliser deux types d'hydrocarbures (Pétrole brute et Décane). Le travail consiste en la comparaison entre les paramètres de solubilisation WSR et les valeurs de Km de X-AES et ceux de deux agents tensio-actifs ordinaires, le dodécyl-sulfate de sodium (SDS) et le dodécylbenzènesulfonate de sodium (SDBS).

III.2. Solubilisation des hydrocarbures par les tensioactifs

Les études quantitatives sur les capacités de solubilisation de tensioactifs peuvent se trouver dans la littérature [151-153]. Il existe quelques expressions courantes pour quantifier la capacité

de solubilisation de l'agent tensioactif. L'une de ces expressions est le coefficient de partage de l'eau des micelles Km [151]. Deux autres sont le rapport massique de solubilisation (WSR) et le rapport molaire de solubilisation (MSR).WSR est défini comme le poids du polluant solubilisé par l'unité de masse de tensioactif au-dessus de sa CMC. De même, le MSR est décrit comme le nombre de moles de polluant solubilisé en nombre de moles de tensioactif au-dessus de sa CMC.

Pour étudier l'effet de la SDS, SDBS et X-AES sur la solubilisation de Décane et de pétrole brut dans l'eau, le rapport de solubilisation de masse (WSR) et le coefficient de partage en phase aqueuse micellaire (km) sont calculés. Le WSR est défini par l'équation suivante :

$$\mathrm{WSR} = \frac{\mathrm{S} - \mathrm{S_{cmc}}}{\mathrm{C_{surf}} - \mathrm{CMC}} \qquad \text{(III.1)}$$

Où S est la concentration apparente totale d'hydrocarbures en g/l dans la solution micellaire à la concentration en agent tensio-actif particulier Csurf en g/l; et S_{CMC} est la concentration de saturation d'hydrocarbures en g/l à la CMC.

Comme indiqué par Edwards et al. [154], la WSR peut être obtenue graphiquement à partir de la pente de la courbe de solubilisation.

Le coefficient de partage eau-micelle K_m est un paramètre qui indique la répartition de molécules organiques entre la phase micellaire et la phase aqueuse et peut-être calculée à partir des mesures expérimentales en utilisant la formule suivante.

$$K_m = \frac{X_m}{X_a} \qquad \text{(III.2)}$$

Lorsque X_m est la fraction massique de l'hydrocarbure dans le pseudo-phase micellaire et X_a est la fraction massique de l'hydrocarbure dans la phase aqueuse des micelles libres. La fraction de masse de pétrole brut dans la pseudo-phase micellaire, X_m, peut être calculée en termes de WSR [154] :

$$X_m = \frac{WSR}{(1+WSR)} \qquad \text{(III.3)}$$

La fraction de la masse d'huile dans une phase aqueuse est approchée pour les solutions diluées par :

$$X_a = S_{cmc} * V_m \qquad \text{(III.4)}$$

Où V_m est le volume spécifique de l'eau, il est égal à l'inverse de sa densité (1 / ρw). En substituant *Xm* et *Xa* dans Eq.2, K_m peut être exprimé par:

$$K_m = \frac{WSR}{(1+WSR).S_{cmc}/\rho_w} \quad \text{(III.5)}$$

Les profils de solubilisation de Décane et le pétrole brut en fonction du temps dans des solutions aqueuses contenant des agents tensioactifs anioniques pour 3et 10 CMC sont présentés dans les figures III.1, III.2, III.3 et III.4), respectivement. Les résultats expérimentaux ont montré qu'une période de 48 heures est suffisante pour atteindre l'équilibre de solubilisation, et la solubilisation des hydrocarbures n'a pas augmenté après 48 h. Pour cette raison, tous les résultats expérimentaux sont pris après 48h. En outre, les résultats indiquent que pour les mêmes concentrations en tensioactifs la plus forte concentration d'huile dans la solution a été conclue avec l'agent tensioactif étendu X-AES. Cependant, la plus faible a été obtenue avec SDS.

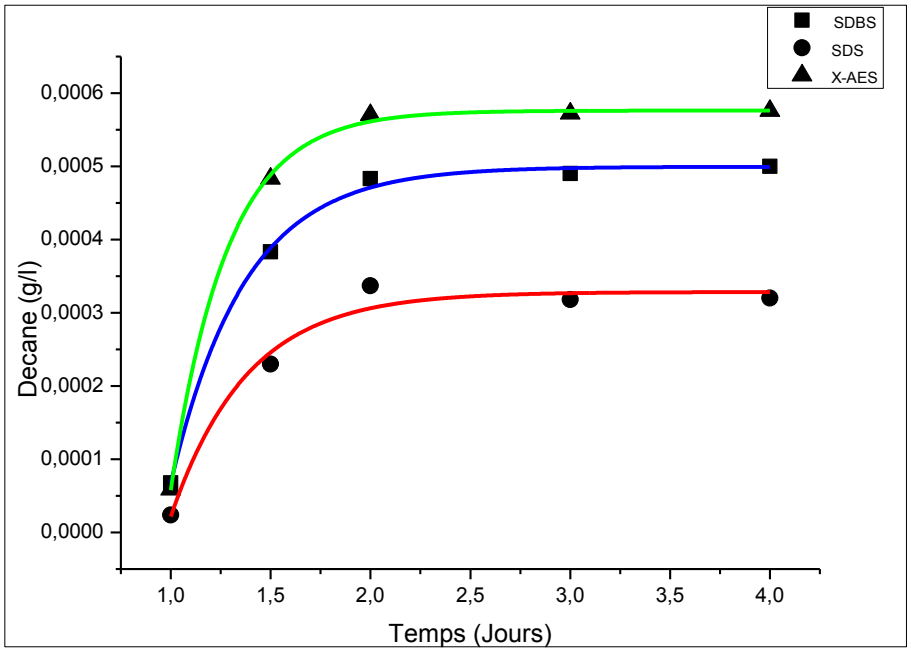


Figure III.1.Evolution de la solubilisation de Décane par des agents tensioactifs pour 3 CMC

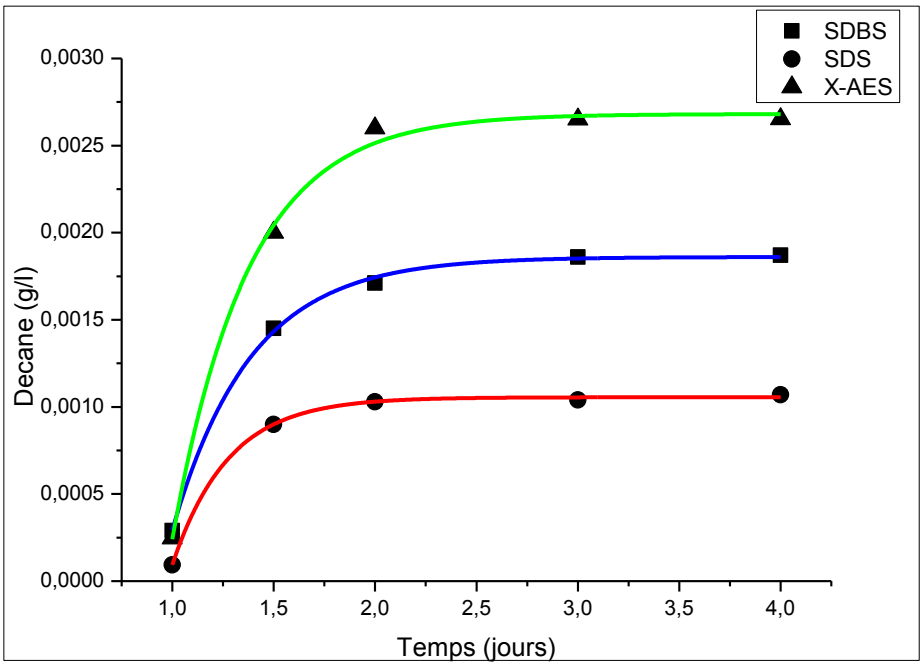


Figure III.2. Evolution de la solubilisation de Décane par des agents tensioactifs pour *10CMC*

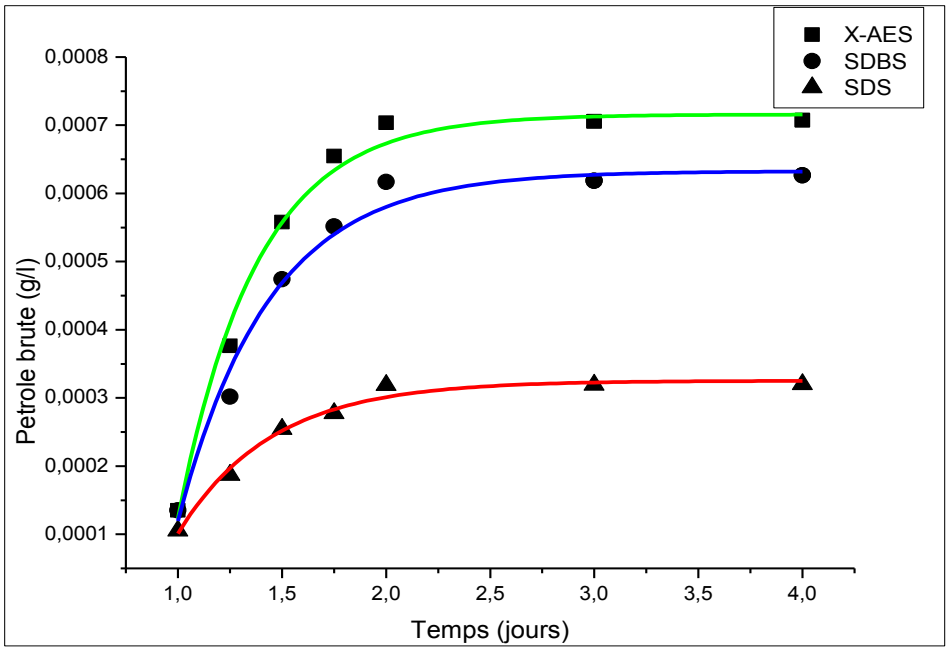


Figure III.3. Evolution de la solubilisation de pétrole brut par des agents tensioactifs pour 3 CMC

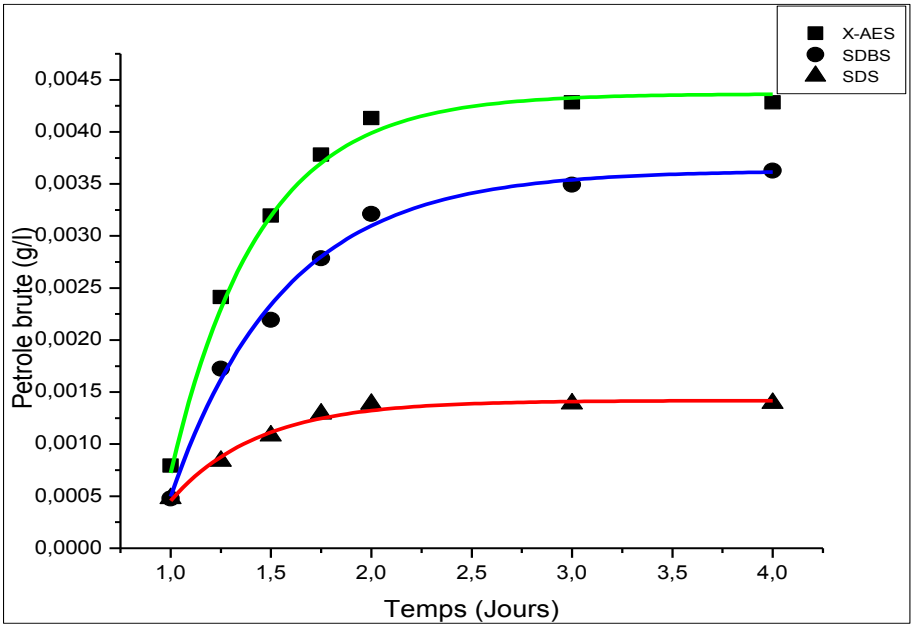


Figure III.4 Evolution de la solubilisation de pétrole brut par des agents tensioactifs pour 10 CMC

L'évolution de la solubilisation de Décane et de pétrole brut en fonction du temps (Figures III.1, III 2, III 3 et III 4) montre que la cinétique de solubilisation suit un modèle de transfert de masse de premier ordre (Eq.6), qui décrit la concentration d'hydrocarbure dans la phase de solution liquide pour tous les tensioactifs :

$$\frac{dS_C}{dt} = k\left(S_C{}^{*} - S_C\right) \qquad \text{(III.6)}$$

Lorsque SC * représente la concentration d'huile saturée (g / l), SC est la concentration d'huile dans la phase aqueuse à l'instant t (g / l) et k est le coefficient de transfert de masse (jour-1).

En intégrant Eq.6, nous obtenons l'équation suivante :

$$S_C = S_C{}^{*}\left(1 - e^{-kt}\right) \qquad \text{(III.7)}$$

Le paramètre *k* de chaque agent tensio-actif a été obtenu en ajustant EQ.7 aux données expérimentales. Les résultats sont donnés dans les Tableaux III.1 et III.2, où un ajustement parfait pour un modèle cinétique du premier ordre a été obtenu pour les trois agents tensioactifs. En effet, ces résultats indiquent que les valeurs des constantes des cinétiques dépendent de la

nature des agents tensioactifs. Par conséquent, la cinétique de la solubilisation du décane et du pétrole brut semble être influencée par la structure de tensioactifs.

Table III.1 Coefficients de transferts de masse, les rapports massiques de solubilisation, les coefficients de corrélation et les coefficients de partage de Décane

Tensioactifs	**k** (Jours^{-1}) 3 CMC	**k** (Jours^{-1}) 10 CMC	**WSR**	**R^2**	**LogKm**
X-AES	3.475	3.642	2,63611 $\times 10^{-4}$	0,996	3.390
SDS	2.625	2.596	1,02798 $\times 10^{-4}$	0,998	3.096
SDBS	2.721	2.683	1,76409$\times 10^{-4}$	0,999	3.334

Table III.2. Coefficients de transfers de masse, les rapports massiques de solubilisation, les coefficients de corrélation et les coefficients de partage de pétrole brut

Tensioactifs	**k** (Jours^{-1}) 3 CMC	**k** (Jours^{-1}) 10 CMC	**WSR**	**R^2**	**LogK_m**
X-AES	5.220	3.121	4.589 $\times 10^{-4}$	0.993	8.564
SDBS	4.368	2.073	3.571 $\times 10^{-4}$	0.998	8.286
SDS	5.743	5.446	1.498 $\times 10^{-4}$	0.993	7.805

Afin d'étudier l'effet de solubilisation du décane par les trois agents tensioactifs anioniques (SDS, SDBS et X-AES) dans une marge de concentration des tensioactifs varient entre 0,1.CMC jusqu'aux 10.CMC, une quantité total du décane en solution, correspondant à la saturation Sc a été tracée en fonction de la concentration de la solution d'agent tensio-actif comme le montre la figure III.5.

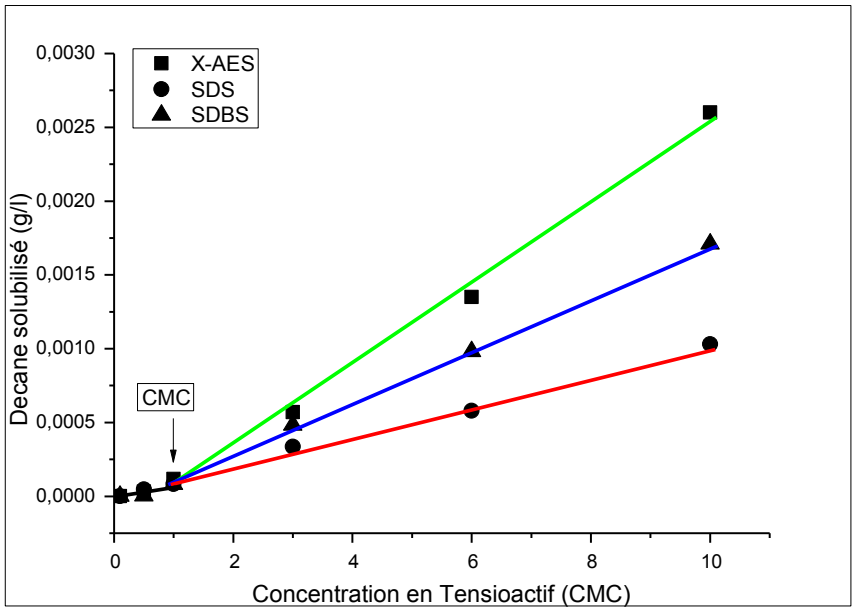


Figure III.5. Effet de la concentration de tensio-actifs sur la solubilisation de décane

Les résultats montrent qu'au-dessous de la CMC, la quantité de décane solubilisée est presque négligeable et proche de la quantité solubilisée par l'eau seule, ceci est dû que pour des concentrations inférieures à la CMC le tensioactif se trouve sous forme des monomères et il faut une certaine quantité de tensioactif pour qu'il s'auto-associe pour former des micelles. Au-dessus de la CMC, la quantité de décane solubilisée est linéairement proportionnelle à la concentration en agent tensio-actif.

Pour le pétrole brut, on a des concentrations inférieures à la CMC de tensioactifs ; dans ce cas la solubilisation est supposée négligeable [141, 155]. Cette expérience a été réalisée pour des concentrations en tensioactifs entre 1 et 20 CMC. La quantité totale du pétrole brut en solution, correspondant à la saturation Sc_a a été tracée en fonction de la concentration de la solution d'agent tensioactif comme le montre la Figure III.6.

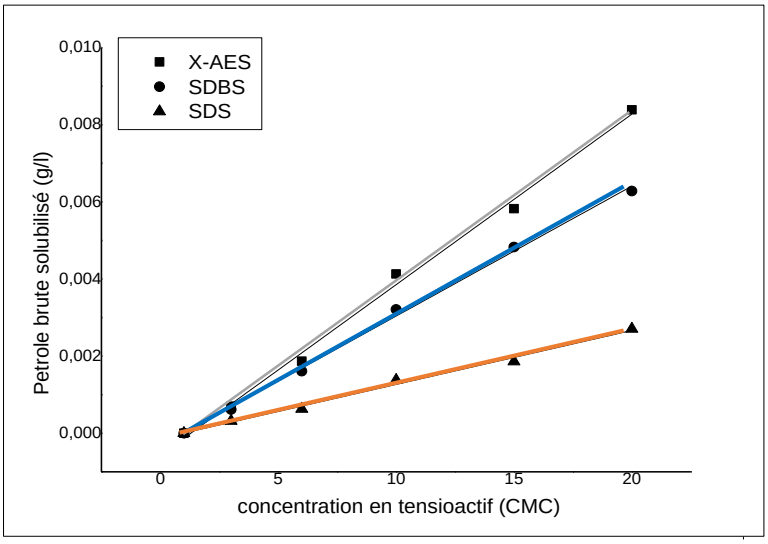


Figure III.6 Effet de la concentration de tensio-actifs sur la solubilisation de pétrole

De toute évidence, la solubilisation apparente de décane et de pétrole brut a augmenté de manière linéaire sur la plage de concentration de tensioactif. La relation linéaire entre la solubilisation de décane et de pétrole brut et de concentration tensioactive pour des valeurs supérieure à la CMC donne des facteurs élevés de corrélation pour chaque tensioactif, comme soutenu par les résultats présentés dans la figure III.5 et III.6. En comparant les modèles linéaires avec les données expérimentales de chaque agent tensioactif, les coefficients de corrélation calculés(R_2) suggèrent une bonne gamme a proximités de l'ajustement. Elle varie entre 0,992 et 0,999 les corrélations de régression obtenues pour les tensioactifs utilisés sont les suivants :

- En présence de décane :

$Sc_{SDS}=1{,}02798 \times 10^{-4} \times C_{surf} - 6.245 \times 10^{-4}$ (III.8)

$Sc_{SDBS} = 1{,}76409 \times 10^{-4} \times C_{surf} - 6.705 \times 10^{-4}$ (III.9)

$Sc_{XAES} = 2{,}63611 \times 10^{-4} \times C_{surf} - 1.268 \times 10^{-4}$ (III.10)

- En présence de pétrole brut :

$Sc_{SDS} = 1.400 \times 10^{-4} \times C_{surf} - 1.338 \times 10^{-4}$ (III.11)

$Sc_{SDBS} = 3.371 \times 10^{-4} \times C_{surf} - 3.333 \times 10^{-4}$ (III.12)

$Sc_{XAES} = 4.423 \times 10^{-4} \times C_{surf} - 5.685 \times 10^{-4}$ (III.13)

Où Sc est la concentration solubilisée de décane et de pétrole brut et Csurf est la concentration en agent tensio-actif, exprimée en nombre de CMC.

Ces relations (Eq.8- Eq.13) ont été obtenues pour des valeurs de concentrations au-dessus 1CMC, parce qu'en dessous de cette concentration la solubilisation est négligeable [141]. Les valeurs mesurées de WSR et km sont résumées dans les Tableaux III.1 et III.2. Dans toutes les expériences, le niveau de dissolution d'hydrocarbure a été augmenté en présence du tensioactif. Et cette augmentation est fonction du type d'agent tensioactif. La capacité de solubilisation de tensioactifs pour le décane et le pétrole a été quantifiée par le WSR. La puissance de la solubilisation des agents de surface étendue (X-AES) a été comparée à celle de deux agents tensio-actifs anioniques. À partir des valeurs de WSR, on a constaté que le pouvoir de solubilisation de X-AES est supérieur à celle de SDS et SDBS. Ainsi, le pouvoir de solubilisation des trois agents tensio-actifs anioniques augmente avec la longueur de la chaîne hydrocarbonée. Ces résultats sont en accord avec celles obtenues dans d'autres études [65, 156]. Les tableaux III.1 et III.2 montrent que la valeur de log Km pour les deux types d'hydrocarbure dans la solution X-AES est légèrement plus élevée que ceux obtenus avec les deux agents tensio-actifs classiques. Par conséquent, l'amélioration de la solubilisation en présence de X-AES est supérieure aux autres agents tensioactifs sélectionnés SDS et SDBS. Cela peut s'expliquer par la structure spéciale de X-AES contenant une très longue chaîne composée de fragments lipophiles (groupes PO) et des groupements hydrophiles (groupes EO). En présence de ces deux pièces d'écartement l'agent tensioactif forme une couche plus épaisse à l'interface huile / eau. La présence de nouvelles interactions entre les molécules hydrocarbures et de tensioactifs (groupes PO), et les molécules d'eau et de tensioactif (groupes EO) renforceront les interactions existant entre la tête polaire et la chaîne alkyle, respectivement avec l'eau et l'hydrocarbure. La figureIII.7 illustre l'agencement des molécules de surfactants étendus dans le système eau-huile brute. Elle montre comment ces molécules peuvent améliorer la solubilisation de l'huile brute par la formation de micelles avec un grand volume intérieur. Ainsi, le X-AES est plus puissant et efficace dans l'amélioration de la solubilisation de pétrole brut et à des applications potentielles dans les processus d'assainissement des sols et des aquifères contaminés par le pétrole brut et la récupération assistée du pétrole.

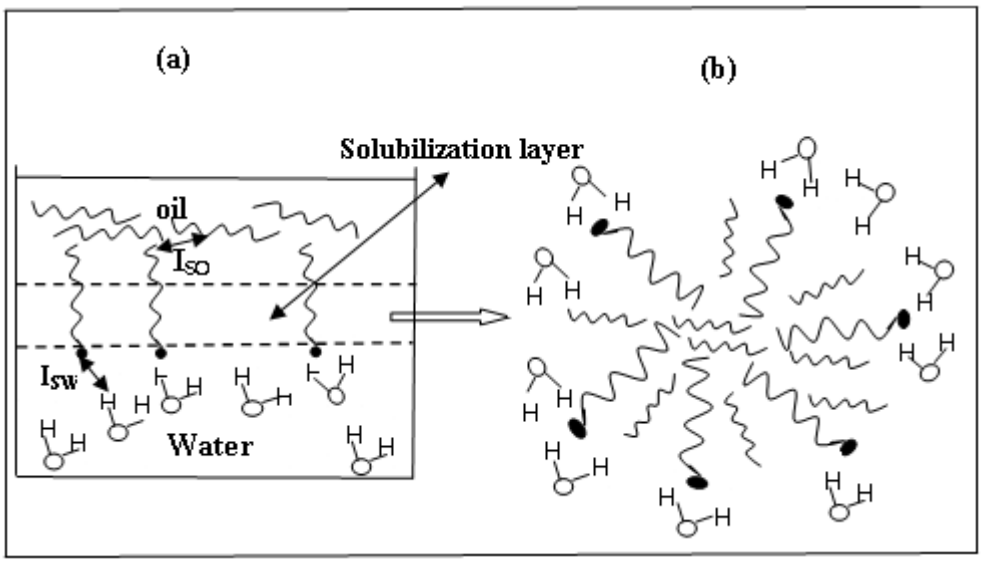


Figure III.7 Arrangements tensioactif dans : (a) couche interfaciale, (b) Micelle (I_{SW}:Interactions tensioactif-eau, I_{SO}: Interactions tensioactif-huile).

III.3. Conclusion

Les résultats de la présente étude indiquent qu'il est possible de récupérer les hydrocarbures de sol et d'aquifère en utilisant des tensioactifs anioniques par la réduction de la tension superficielle. On a étudié l'effet de trois tensioactifs anioniques avec différentes structures sur la solubilisation du pétrole brut. L'ordre de solubilisation amélioré de pétrole brut est X-AES> SDBS> SDS. La différence de pouvoir de solubilisation parmi les trois agents tensioactifs anioniques peut être attribuée à la structure du tensio-actif, la forme et la taille des micelles en particulier la longueur de la queue hydrophobe, et leur CMC. Selon les résultats obtenus, nous pouvons suggérer que le tensioactif prolongé X-AES pourrait trouver une application appropriée dans le processus de récupération dans le sol et l'aquifère en raison de sa faible CMC et haute puissance de solubilisation.

Chapitre IV

Formulations des microémulsions à base d’hydrocarbures et de tensioactifs ioniques

IV.1. Introduction

L'interaction d'une phase aqueuse contenant un tensioactif avec une phase hydrocarbure se produit dans certaines conditions, une microémulsion contenant l'agent tensioactif, l'eau et l'huile et même parfois nécessite l'ajout d'un quatrième constituant considéré comme Co-tensioactif, possédant plusieurs applications industrielles notamment dans la remédiation environnementale et dans la récupération assisté de pétrole. Winsor caractérise ces microémulsions comme étant de trois types différents : type I, type II et type III, [128, 130]. L'intérêt porté aux microémulsions tient à leur fort pouvoir de solubilisation et aux propriétés de grande surface de contact et de confinement de ce milieu finement disperse.

L'objectif de ce chapitre est la formulation et la comparaison des microémulsions à base d'un mélange saumure à différents pourcentages de sel/Hydrocarbures/tensioactif anionique et un co-tensioactif (pentanol-1 ou Butanol). Les tensioactifs utilisés sont le sodium dodécyl sulfate (SDS), le dodécylbenzène sulfonate de sodium (SDBS). Les hydrocarbures utilisés sont le décane et le pétrole brut.

On a montré dans le chapitre précèdent que le X-AES possède un pouvoir solubilisant mieux que le SDS et SDBS dû à sa structure spécifique, et la formulation des microémulsions nécessite une grande quantité de produit notamment les tensioactifs, le tensioactif X-AES est extrêmement cher par rapport aux tensioactifs conventionnels et pour des raisons économiques on va utiliser dans cette étude uniquement les tensioactifs conventionnels.

IV.2. Aspect visuel et caractérisation des diagrammes pseudo-ternaires

L'observation visuelle pour les formulations préparées a été réalisée par les paramètres de transparence et séparation de phases ; les formulations qui ont une meilleure clarté et sans séparation de phases ont été sélectionnées pour cette étude (Figure IV.1 et IV.2).



Figure IV.1 Formulations des microémulsions à différentes teneurs en sel pour le Décane

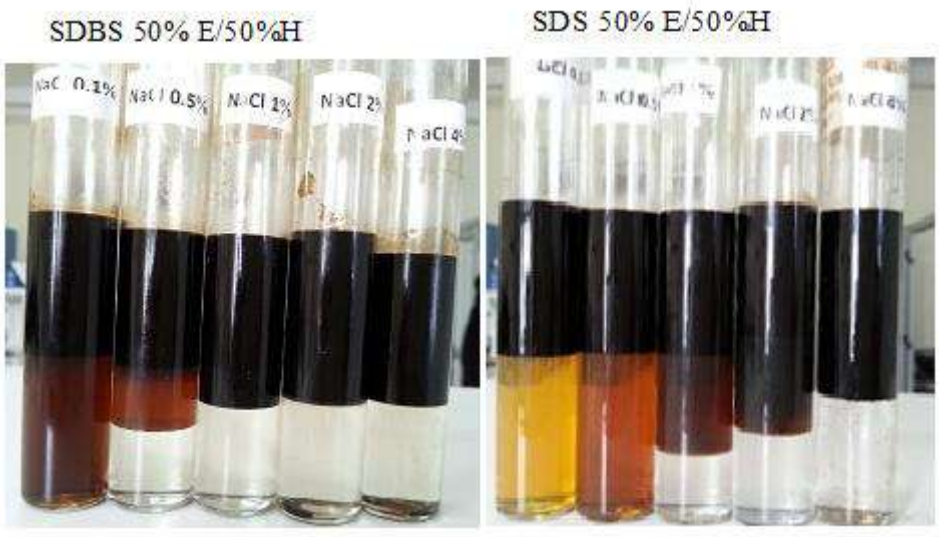


Figure IV.2 Formulations des microémulsions aux différentes teneurs en sel pour le pétrole brut.

Afin d'étudier une éventuelle influence de la salinité, la nature de tensioactif et l'effet de l'alcool sur la nature du système, les diagrammes ont été réalisés à température ambiante. La méthode de titrage massique a été utilisée pour construire les courbes de comportement des systèmes eau/tensioactif/cotensioactif/huile. Cette méthode consiste à titrer, avec un constituant ou un mélange de constituants, un mélange biphasique ou une solution de départ pour obtenir respectivement un mélange biphasique.

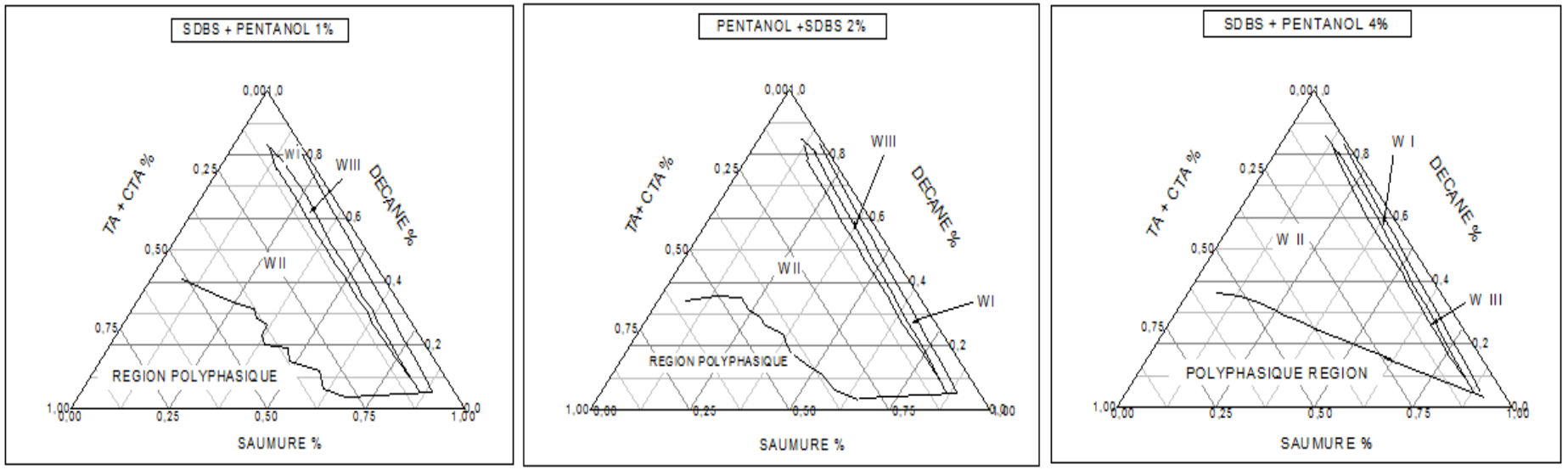
Le diagramme pseudo-ternaire de phase des systèmes (SDS ou SDBS+saumure+butanol+ décane), (SDS ou SDBS+saumure+pentanol+décane) et (SDS ou SDBS+saumure+pentanol+ pétrole brut) a été construit comme le montre la Figure IV.3 (a ,b et c) et la Figure IV.4 (a et b) à différentes teneurs en sel, où l'eau et le sel sont considérés comme un seul pseudo-composant et même pour le tensioactif et le co-tensioactif (TA+CTA) qui est considéré comme un autre composant unique de sorte que les sommets représentent l'huile, la saumure et le TA/CTA. La construction des diagrammes de phases pseudo-ternaires est très importante afin d'évaluer le comportement de phases des systèmes et de déterminer les régions d'existence et la composition des microémulsions de type WI, WII via W III et de sélectionner des systèmes figurant dans la région des microémulsions. Dans les Figures IV.3 et IV.4, les zones limites représentent la région de microémulsion en deux phases et en trois phases. Le sel a un effet significatif sur les zones de microémulsion pour différentes structures. À partir de la Figure V.3-a, il est clair que lorsque la salinité est faible (inférieure à 1%), on trouve pratiquement deux régions du type WI et WII où la majorité du diagramme est du type WI.

En comparant les diagrammes de phase de la figure IV.3-a et IV.3-b en présence de SDS et de deux types d'alcool (pentanol 4b et butanol 4a), on remarque qu'en présence de pentanol avec une teneur en sel très faible, on obtient les trois types de WI, WII et WIII. La région de microémulsion de type WIII en présence de pentanol est beaucoup plus grande que la région indiquée pour le butanol. Donc, il est évident que l'efficacité de l'alcool augmente avec l'augmentation de la longueur de chaîne, un effet qui est typiquement observé pour la formation de microémulsions. Pour cette raison on a formulé des microémulsions à bases de pétrole brut uniquement avec le pentanol.

Dans les figures IV.3 jusqu'à IV.4 lorsque la teneur en sel augmente, on trouve les trois structures WI, WIII et WII, pour des teneurs en sel élevées (supérieur à 2%) où les régions de type WI et WIII diminuent ou disparaissent pour former uniquement deux structures WI ou WIII et WII avec une région dominante de WII. Cela est dû peut être au fait que le sel interagit avec le tensioactif pour réduire son activité et modifie le diagramme de phases des systèmes par le changement de courbure et modifie le rapport de Winsor R.

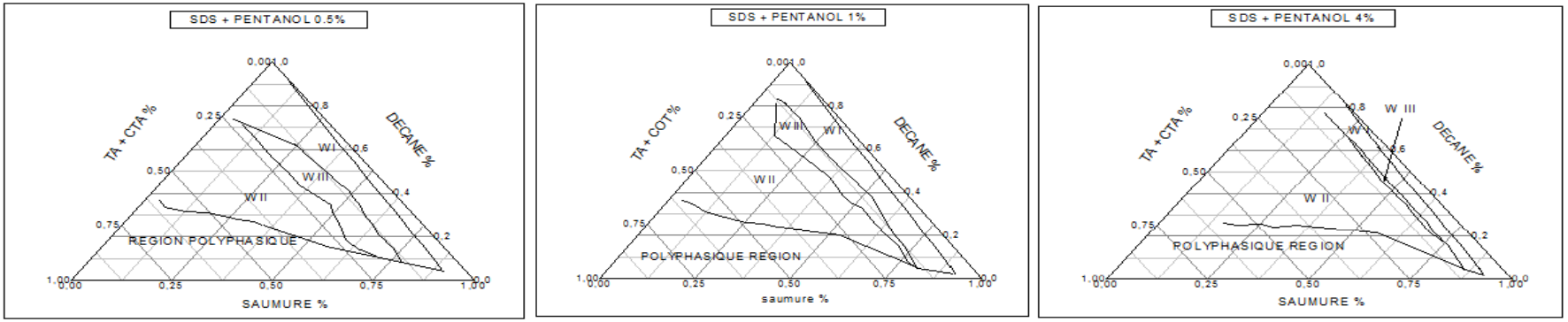
L'addition d'électrolytes a tendance de diminuer la solubilité de beaucoup de substances dans l'eau, l'addition d'électrolyte produit une plus grande concentration d'ions au voisinage de la surface des micelles et donc a un effet d'écran qui réduit les répulsions entre les parties hydrophiles, qui favorisent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

(c)



Augmentation de sel

(b)



Effet de l'alcool avec l'augmentation de sel

(a)

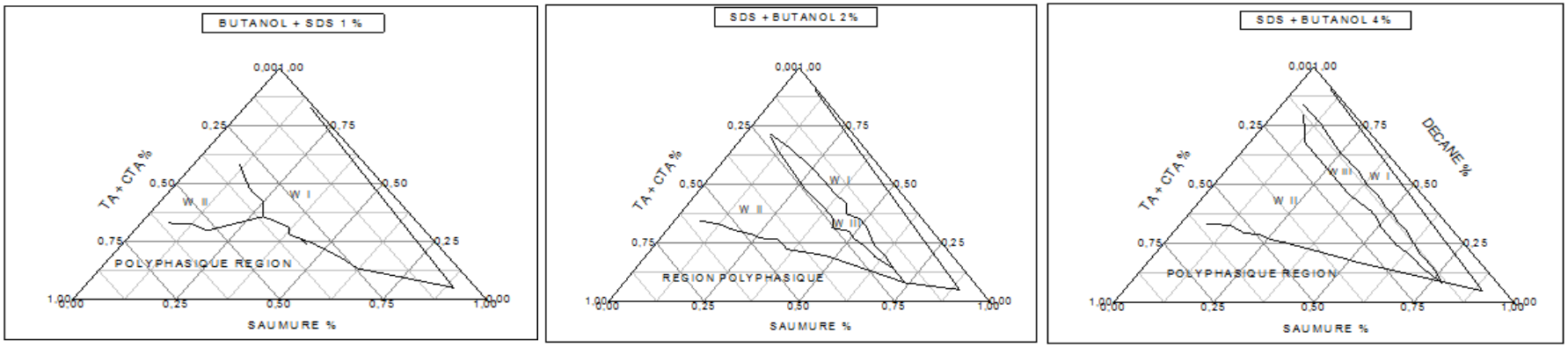


Figure IV. 3 : Diagrammes pseudo-ternaires obtenus avec SDS et SDBS à différents concentration de sel et en présence de pentanol et butanol pour le Décane

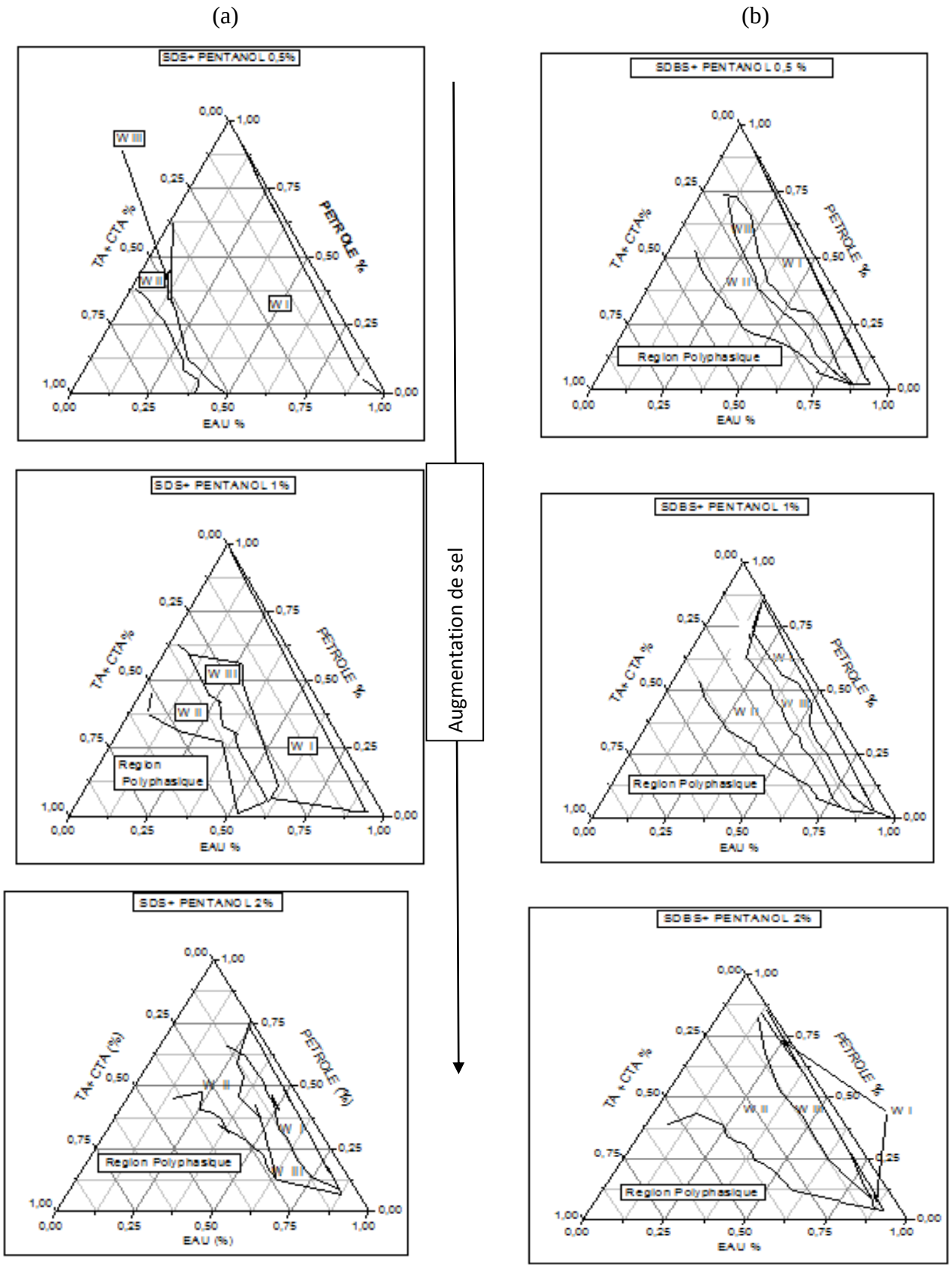


Figure IV.4 Diagrammes pseudo-ternaires obtenus avec SDS et SDBS aux différentes concentrations de sel et en présence de pentanol pour le pétrole brut

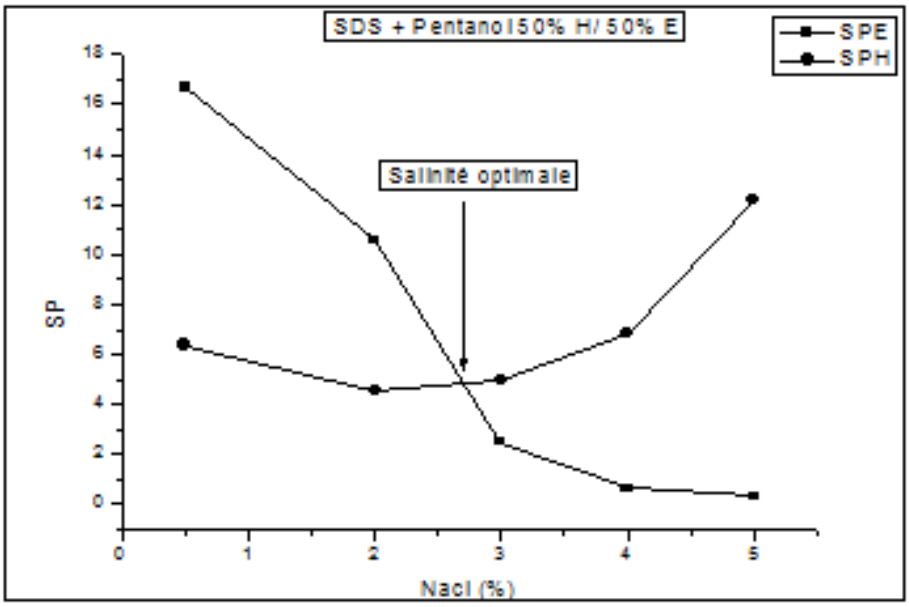
IV.3. Paramètres de solubilisation

Pour la caractérisation de la capacité de solubilisation des tensioactifs, on utilise des solutions de NaCl de 0.5 à 8% en présence de décane et de 0,1a 6% en présence de pétrole brut en fraction massique. Les paramètres de solubilisation sont couramment utilisés. Healy et Reed [69, 157] ont d'abord introduits les termes de paramètres de solubilisation volumique, $SP=V_i/V_S$ où i désigne l'eau ou l'huile et S se réfère aux tensioactifs. Dans notre étude, on utilise le paramètre de solubilisation massique. Le paramètre de solubilisation de l'huile est défini comme la masse de l'huile solubilisée divisé par la masse de tensioactif dans la microémulsion mo/m_s. Dans toutes les formulations le tensioactif est supposé être dans la phase de microémulsion. De même, le paramètre de solubilisation de l'eau est défini comme étant la masse d'eau solubilisée divisée par la masse de tensioactif dans la microémulsion m_w/m_s.

Les Figures IV.5, IV.6, IV.7 et IV.8 illustrent le comportement de phase des systèmes en fonction de la salinité de microémulsion à base de décane et de pétrole brut respectivement, en présence de SDBS et SDS à 25°C afin de caractériser les capacités de solubilisation des deux tensioactifs.

Les résultats expérimentaux montrent que le changement de la salinité de faible à une valeur plus élevée conduit à la transition de la phase de microémulsion à partir de WI, WII via WIII. Pendant la transition, le paramètre de solubilisation de l'huile (SP_H) augmente, tandis que le paramètre de solubilisation de l'eau (SP_E) diminue, comme le montre les Figures IV.5, IV.6, IV.7 et IV.8. La concentration en sel correspondant à la situation dans laquelle les deux paramètres de solubilisation de l'huile et de l'eau sont les mêmes est appelée la concentration optimale en sel où la salinité optimale est obtenue par l'intersection de ces deux fonctions. Le point de la salinité optimale a une immense importance parce que plusieurs propriétés physiques (par exemple, les paramètres de solubilisation, IFT, etc…) atteignent un maximum ou un minimum ou à proximité de ce point. D'après les résultats d'Achinta Bera et al. [158,159], la tension interfaciale est minime à la salinité optimale, donc l'estimation de ces deux propriétés est un excellent outil économique dans la conception des compositions des microémulsions.

Les figures montrent également que le SDBS possède la salinité optimale la plus petite par rapport au SDS ; cela est dû peut être au grand pouvoir solubilisant de SDBS qui est dû à sa structure, et on constate encore qu'avec une augmentation de la teneur en eau une augmentation de la salinité optimale. Les paramètres de solubilisation dont la salinité optimale sont sensibles à l'augmentation de la teneur en eau et par conséquent la tension interfaciale.



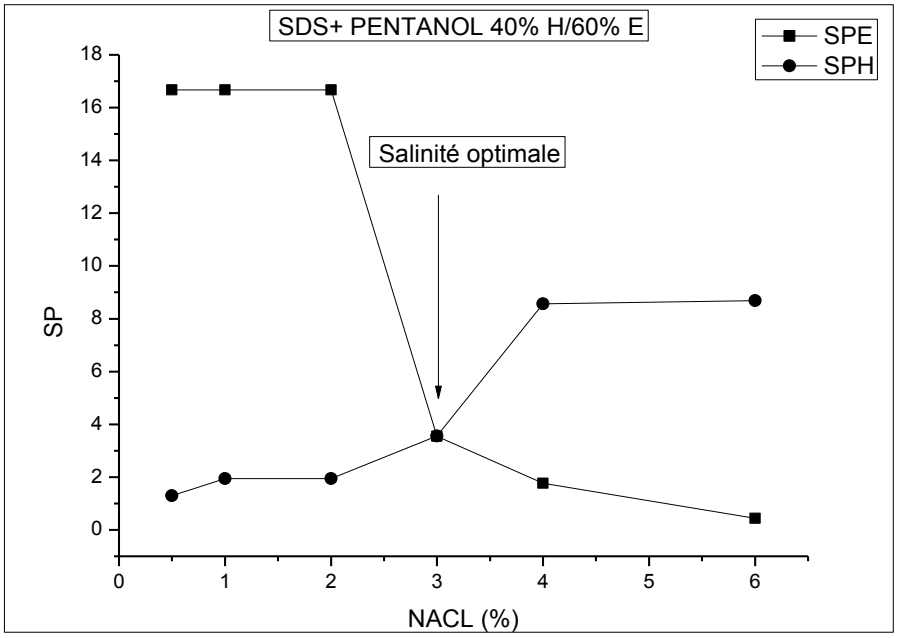
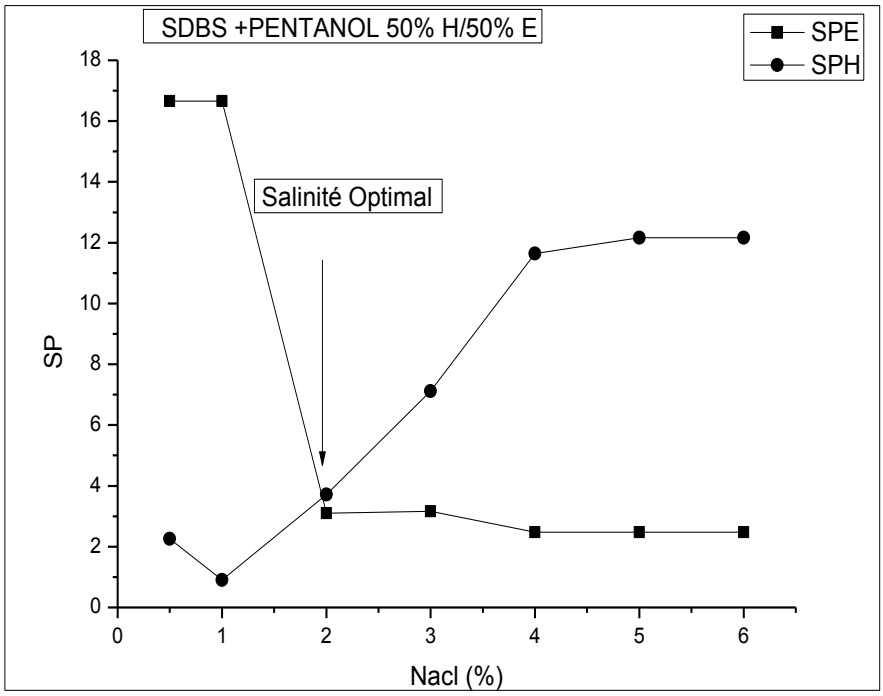


Figure IV.5 Variation des paramètres de solubilisation en fonction de la salinité en présence SDS et Décane aux différentes teneurs en eau



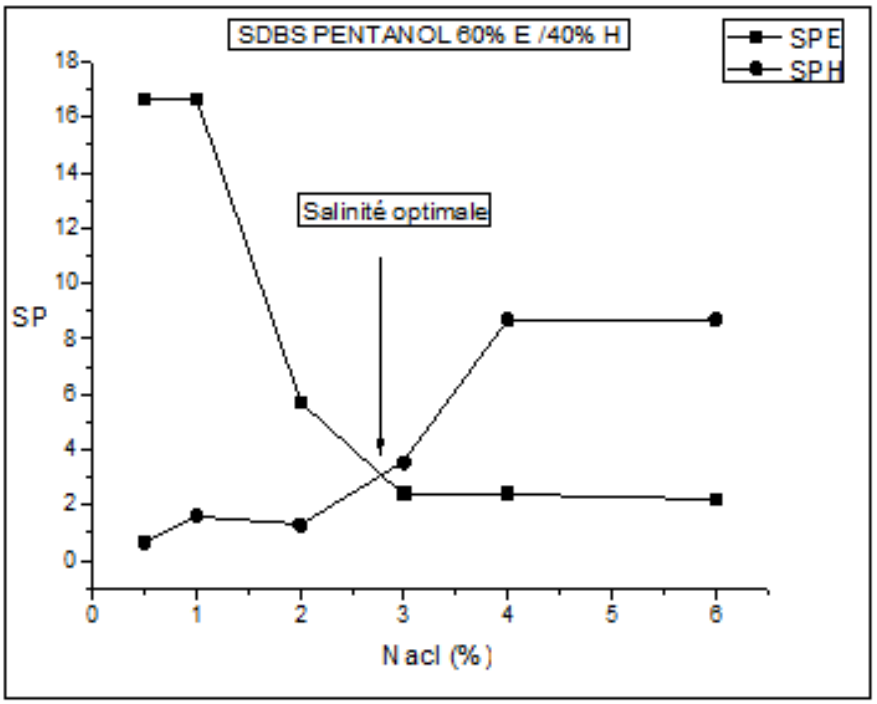
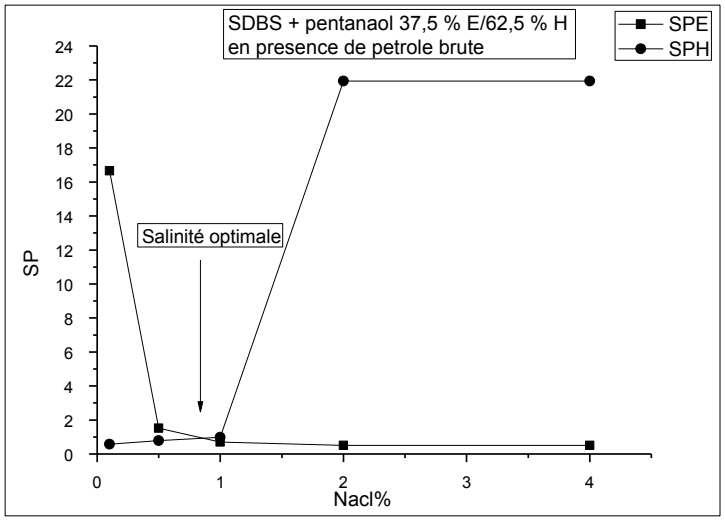
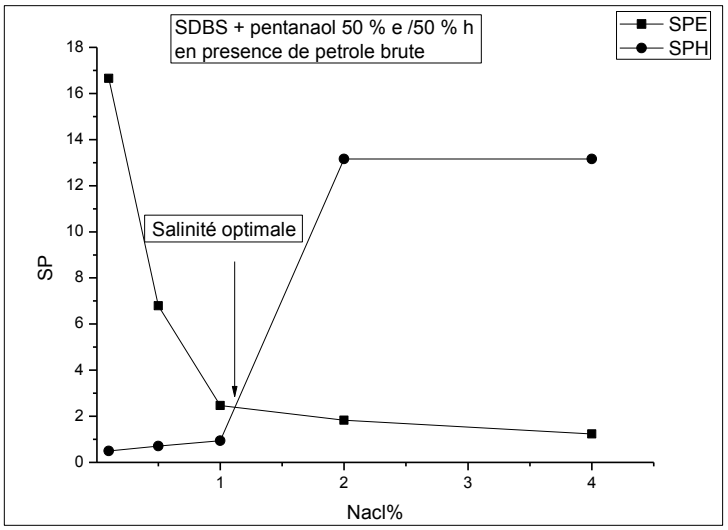
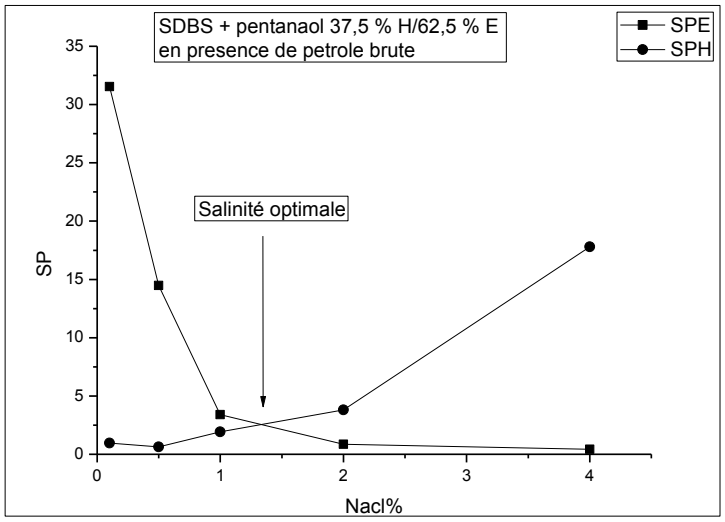


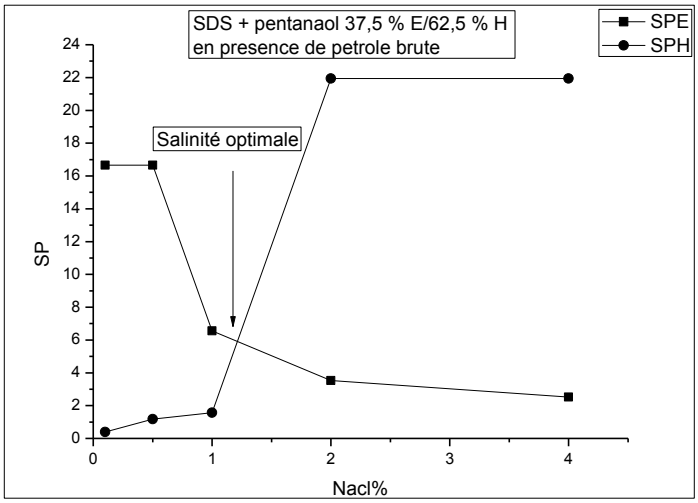
Figure IV.6 Variation de paramètres de solubilisation en fonction de la salinité en présence SDBS et Décane aux différentes teneurs en eau

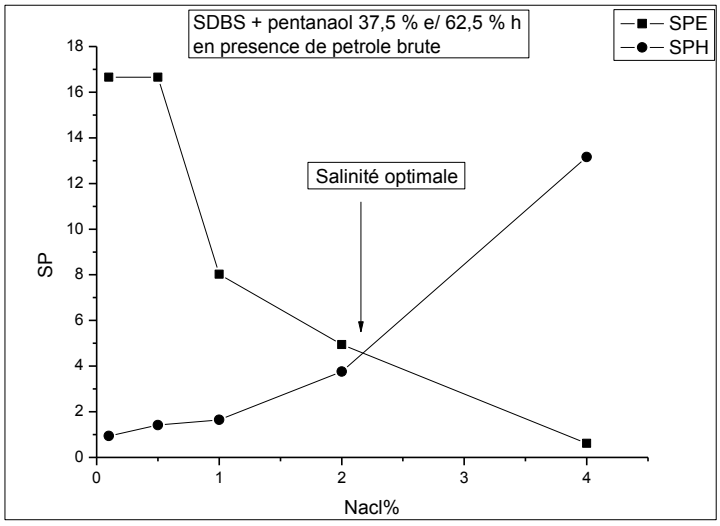


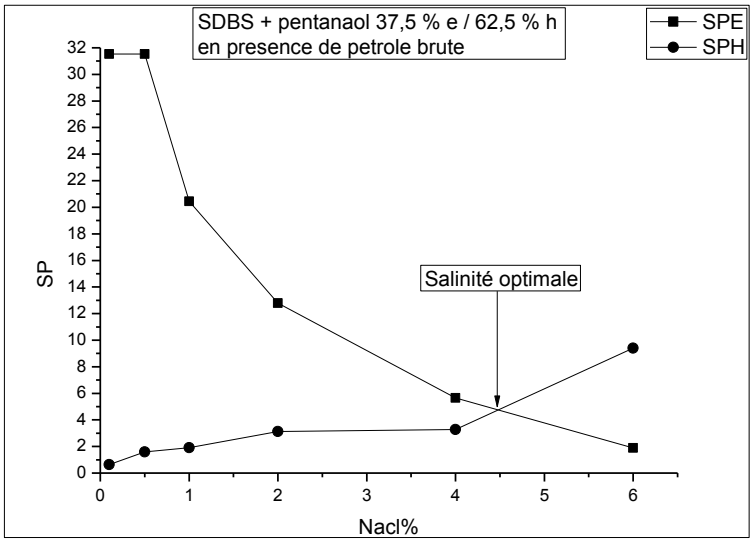




Figures **IV** 7 : Variation de paramètres de solubilisation en fonction de la salinité aux différentes teneurs en eau







Figures **IV** 8 : Variation de paramètres de solubilisation en fonction de la salinité aux différentes teneurs en eau

IV.4. Volumes de phase relative (VPR)

Le volume relatif de chaque phase en fonction de la salinité (balayage de salinité) de tous les tensioactifs est représenté dans les figures IV.10 et IV.11 respectivement. Ils ont été visualisés dans des tubes à essai, expérimentalement. On constate que les volumes des phases relatives (VPR) du système de microémulsion sont largement affectés par la salinité [158].

IV.4.1. Effet de la salinité

Les figures IV.10 et IV.11 illustrent la variation de VPR en fonction de la salinité. Il est clair que dans une région de faible salinité seulement deux phases existent, soit une microémulsion au fond en équilibre avec un excès d'huile en haut, qui représente la structure appelée Winsor I. Avec une augmentation modérée de la salinité, une microémulsion de phase bicontinue est formée. Ce type de comportement de phase est reconnu comme Winsor III correspondant à un comportement triphasique avec des phases aqueuses et huileuses en excès. Lorsqu'on augmente la teneur en sel, la phase intermédiaire se convertit en Winsor II avec une microémulsion en haut avec un excès d'eau en bas. La dépendance du comportement de phase du système tensio-actif/huile/eau à la teneur en sel peut être expliquée par l'énergie interfaciale et l'entropie de mélange. Les microémulsions sont thermodynamiquement stables et se forment sans apport d'énergie. Le phénomène de changement de courbure du film interfacial joue un rôle important sur la phase de microémulsion. Selon l'équation de Gibbs-Helmholtz (Eq. (1)), ces processus en cours spontanément se caractérisent par une énergie libre négative ΔG.

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

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

La formation des microémulsions est toujours accompagnée d'une augmentation significative de l'aire interfaciale (ΔA) et une diminution de la tension interfaciale avec une énergie libre négative qui est atteinte lorsque l'énergie interfaciale (γ ΔA) est compensée par un changement dramatique dans l'entropie du système. D'après Kumar et al. et Salager et al., la courbure du film interfacial passe d'une valeur positive pour WI à zéro pour WIII à une valeur négative pour WII, correspondant à la transition de phase [80, 127, 131,142].

IV.4.2. Effet de la teneur en eau

D'après les figures IV.9 et IV.10, on constate que la région de la phase de microémulsion dépend du volume de l'excès d'eau présente en équilibre avec la microémulsion. Dans les

expériences effectuées à une salinité variant de 0.1 à 8% en présence du décane et 0.1 à 6% en présence du pétrole brut pour les deux tensioactifs, des microémulsions de type Winsor I, II et III sont formées. Le volume de microémulsion augmente progressivement avec l'augmentation de la teneur en eau. Cette augmentation du domaine de microémulsion est due à l'augmentation des monomères de tensioactif dans la phase aqueuse.

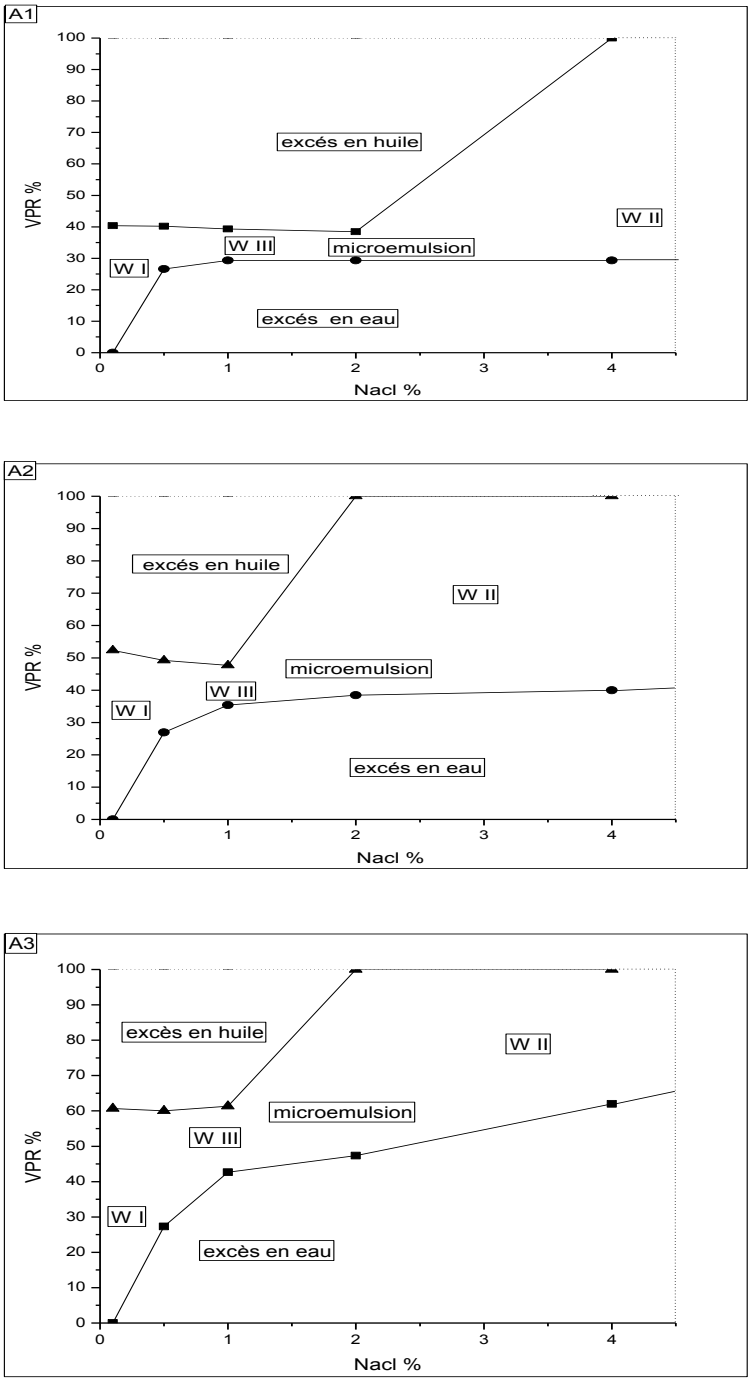
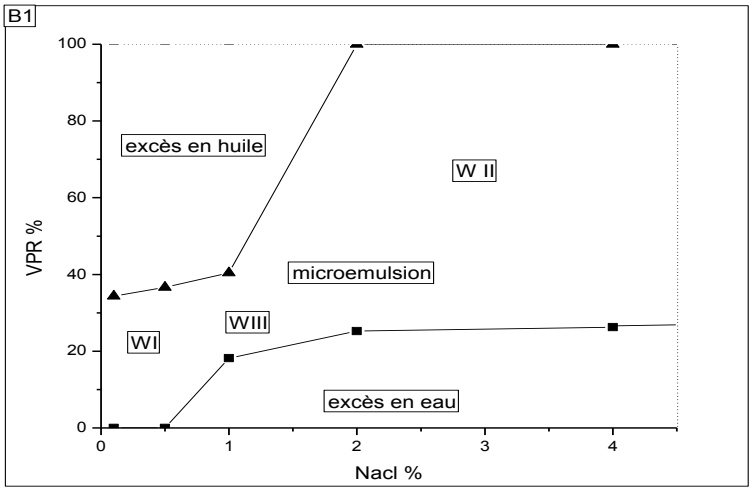
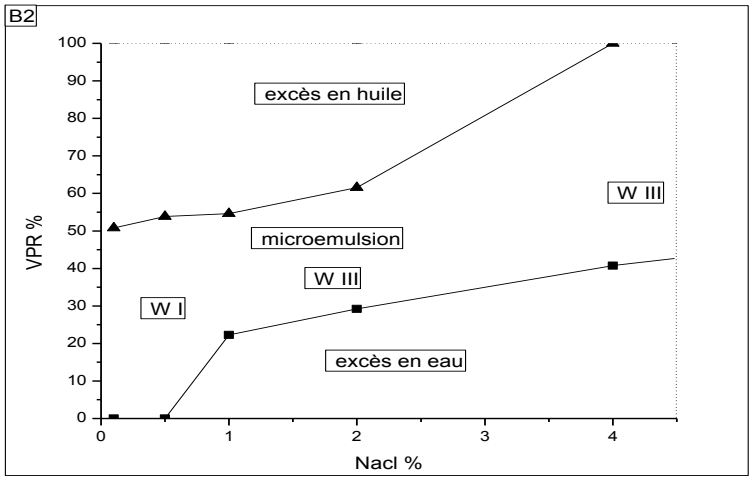


Figure IV.9. Variation de VPR en fonction de la salinité en présence de SDBS aux différentes teneurs en eau : A1 37.5% d'eau, A2 50 % d'eau, A3 60 % d'eau





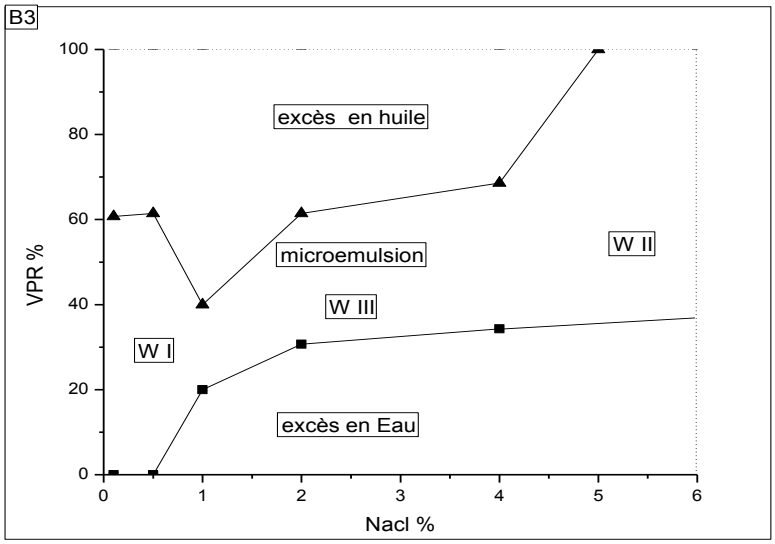


Figure IV.11 Variation de VPR en fonction de la salinité en présence de SDS aux différentes teneurs en eau : B1 37.5% d'eau, B2 50 % d'eau, B3 60 % d'eau

IV.4. Analyse granulométrique

L'analyse a été faite pour déterminer la taille des gouttelettes pour les formulations sélectionnées. Ces analyses montrent que la taille des formulations obtenues est de l'ordre de nano et elle est inférieure à 100 nm.

La distribution de la taille en % volumique des systèmes formés à différentes concentrations de sel (0,1 et 0,5%) pour Winsor I et 6% pour Winsor II dans le cas du SDS et 0,1% pour Winsor I, 4% pour Winsor II dans le cas du SDBS en présence du décane a été mesurée et représentée dans les figures IV.11 et IV.12, respectivement.

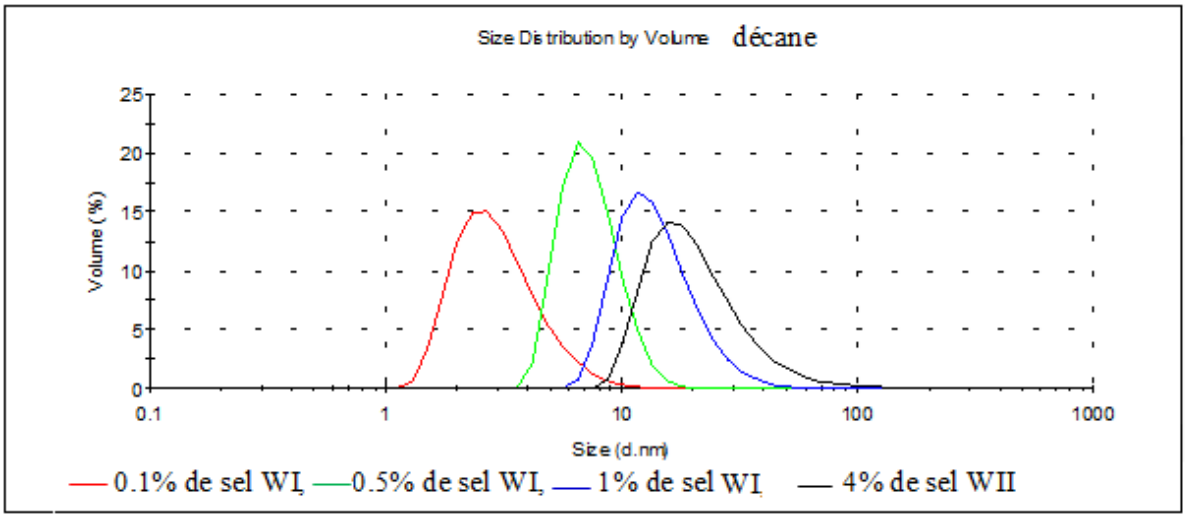


Figure IV.11 Variation de volume % en fonction de la taille des gouttelettes aux différentes teneuses en sel en présence de SDBS pour un mélange de 50%E/50%H

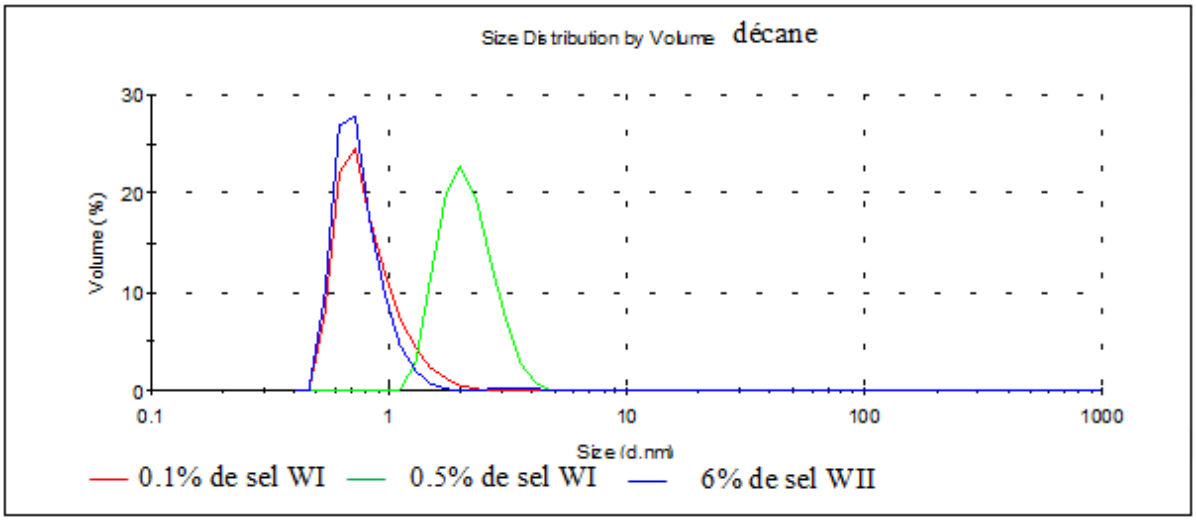


Figure IV.12 Variation de volume % en fonction de la taille des gouttelettes aux différentes teneuses en sel en présence de SDS pour un mélange de 50%E/50%H

La distribution de la taille en % volumique des systèmes formés dans les mêmes conditions mais avec du pétrole brut est représentée dans les figures IV.13 et IV.14, respectivement. Ces figures illustrent l'effet de sel sur l'évolution de la taille des gouttelettes en présence des deux tensioactifs.

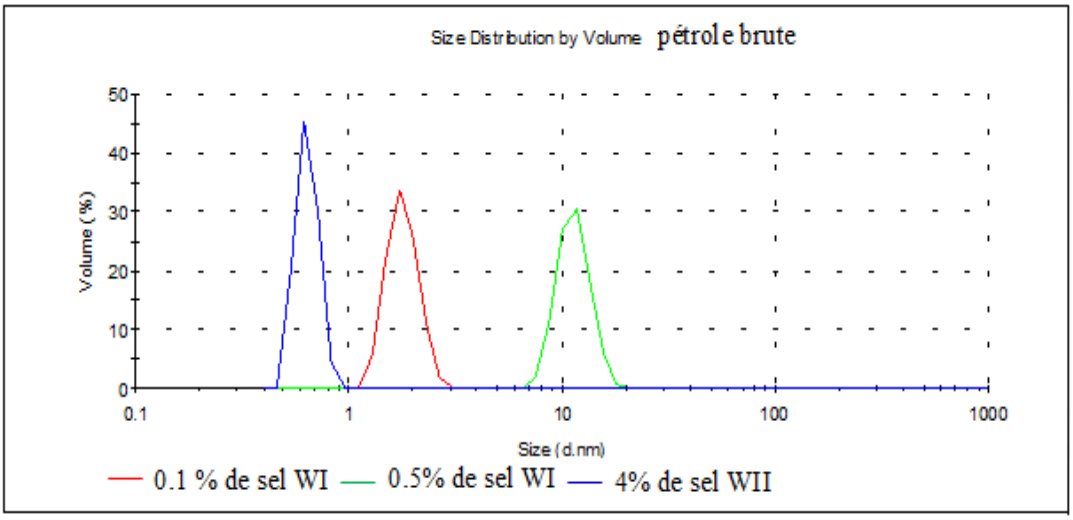


Figure. IV 13 Variation de volume % en fonction de la taille des gouttelettes aux différentes teneuses en sel en présence SDS et pour un mélange de 50%E/50%H

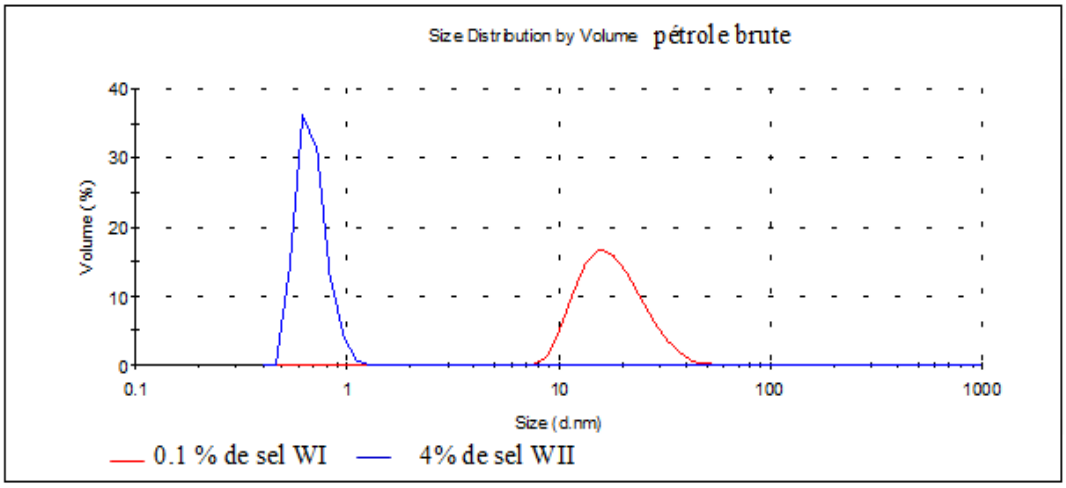


Figure IV.14 Variation de volume % en fonction de la taille des gouttelettes aux différentes teneuses en sel en présence SDBS et pour un mélange de 50%E/50%H

Il peut être constaté à partir des figures IV.11 à IV.14, que la distribution de la taille des systèmes formés est mono disperse pour différentes concentrations de sel. Les différentes tailles de gouttelettes qui ont été trouvées pour WI et WII en présence de SDS et SDBS montrent que les formulations optimisées sont de tailles nanométriques. Les résultats montrent que la taille des gouttelettes augmente avec l'augmentation de sel pour Winsor I, les systèmes Winsor II

possèdent des tailles inférieures que celle obtenues avec Winsor I et pratiquement elles restent constantes pour les deux tensioactifs.

Les figures IV.15 à IV.18 illustrent l'effet de la teneur en eau sur l'évolution de la taille des gouttelettes pour les deux tensioactifs.

Il est clair et intéressant de noter que lorsque la teneur en eau augmente, la teneur en sel augmente et favorise la formation des agrégats qui augmentent l'aire interfaciale et par conséquent l'augmentation de la taille des gouttelettes pour le type WI en raison d'une quantité substantielle d'énergie nécessaire pour l'augmentation de la taille des gouttelettes. Saumure

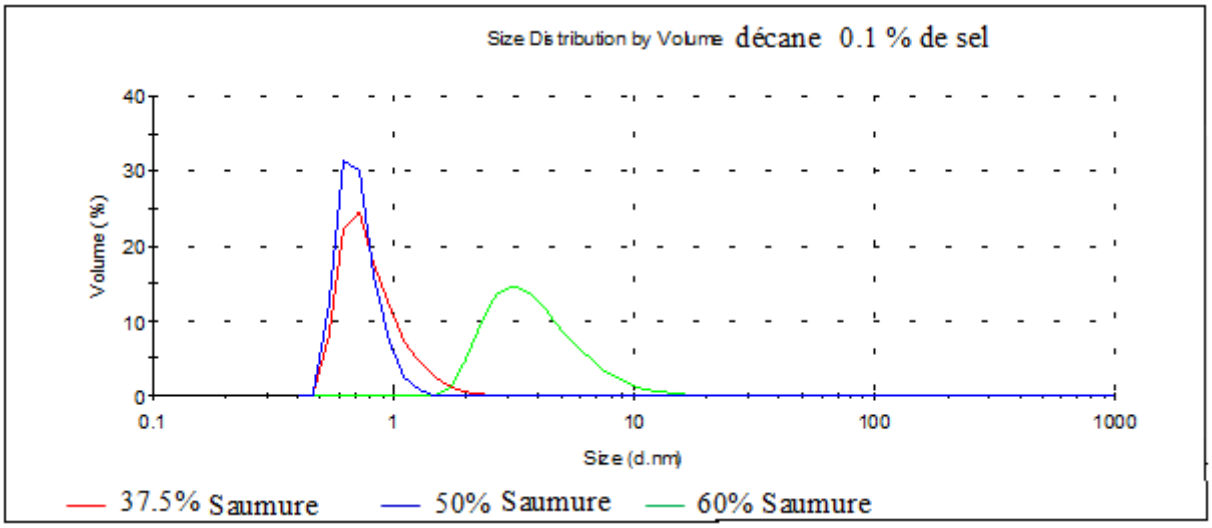


Figure IV.15 Variation de volume % en fonction de la taille des gouttelettes aux différentes teneurs en eau en présence SDS

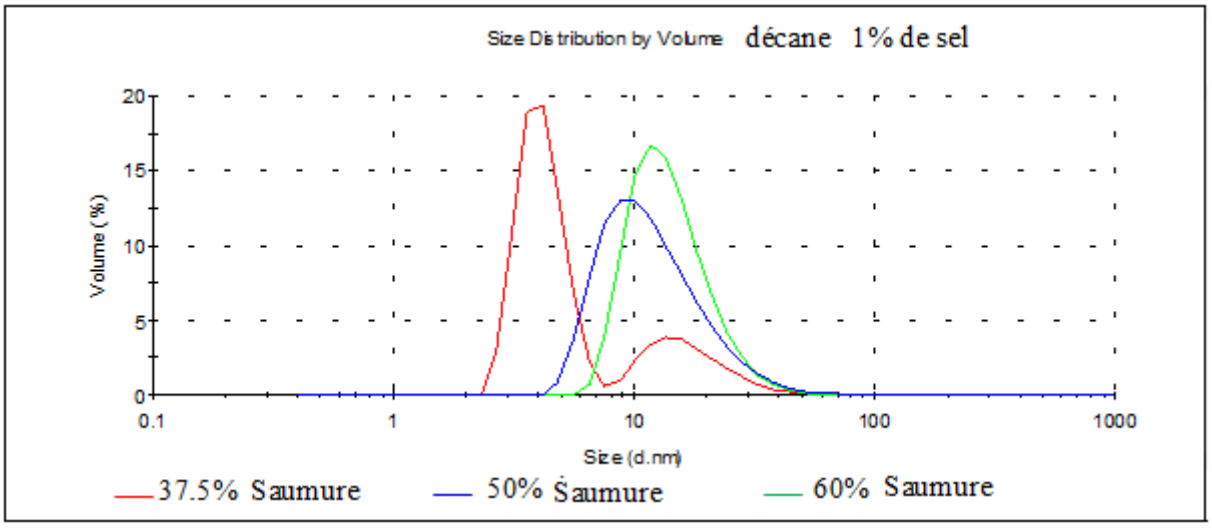


Figure IV.16 Variation de volume % en fonction de la taille des gouttelettes aux différentes teneurs en eau en présence SDBS

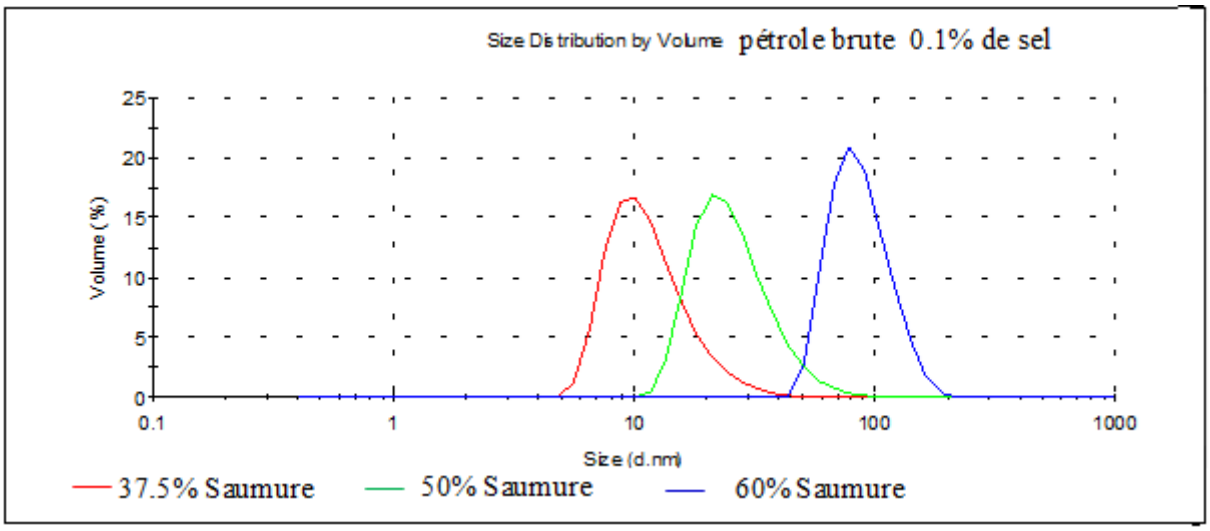


Figure IV.17 Variation de volume % en fonction de la taille des gouttelettes aux différentes teneurs en eau en présence SDBS

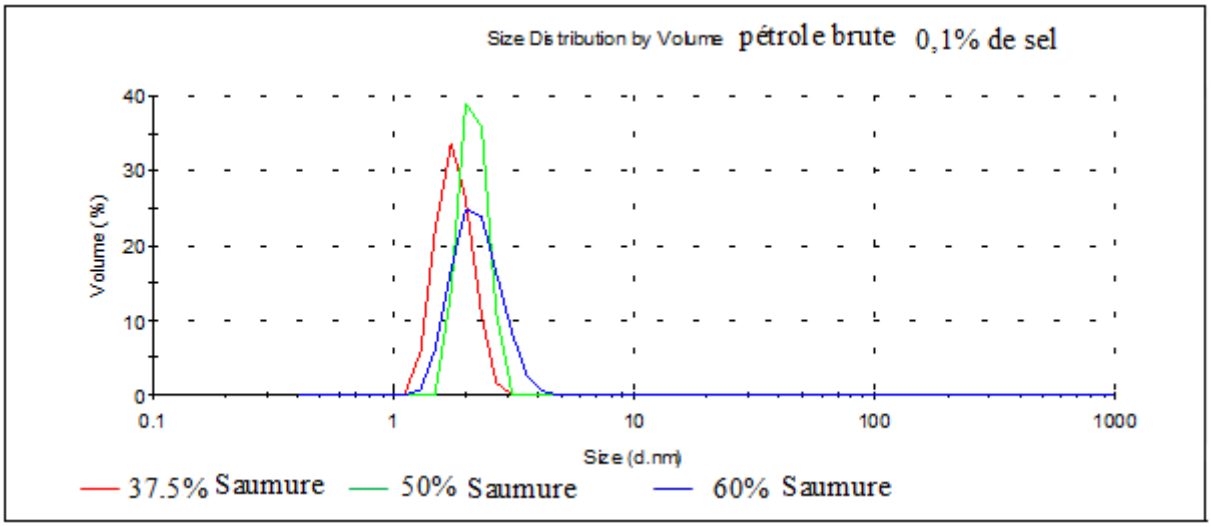


Figure IV.18 Variation de volume % en fonction de la taille des gouttelettes aux différentes teneurs en eau en présence SDS

IV.6. Conclusion

Le comportement de phase et les propriétés physico-chimiques des microémulsions comprenant deux tensioactifs/saumure/pentanol-1 ou butanol/hydrocarbures et ses changements structurels avec la salinité ont été étudiés.

Le balayage de la salinité et de l'eau et la structure des tensioactifs ont un rôle important sur les paramètres de solubilisation et sur les domaines d'existences des microémulsions notamment pour le système Winsor III.

Les résultats suggèrent que la composition de microémulsion, la salinité et la nature des tensioactifs affectent fortement la taille des microémulsions.

On peut conclure que l'augmentation de la flexibilité des tensioactifs conduit à de plus grandes tailles. Les résultats de la présente étude montrent que la transition de phase a lieu à partir de Winsor I vers Winsor III à Winsor II pour une teneur en sel faible à des valeurs élevées.

CHAPITRE V

Remédiation des sols pollués par des hydrocarbures avec des tensioactifs ioniques

V.1. Introduction

Lorsque les hydrocarbures sont déversés accidentellement à la surface du sol ou font l'objet de fuites de réservoirs souterrains, leur migration dans le sous-sol est contrôlée par trois forces (capillaires, visqueuses et gravitaire). Les forces de gravité et de viscosité contrôlent la migration du polluant jusqu'à la nappes phréatique qui, selon la densité du polluants, formera une accumulation à la surface supérieure ou intérieure de l'aquifère [161].

Durant cette migration, une quantité d'hydrocarbure peut être piégée sous l'action des forces capillaires sous formes de gouttelettes ou de ganglions dans la zone saturée de l'aquifère et constituera ainsi la saturation résiduelle en hydrocarbures, [162,163].

L'étude expérimentale présentée dans ce chapitre a pour objectif d'étudier l'effet de l'eau, des solutions tensioactives en absence et en présence d'alcool, la nature de sable sur le taux de dépollution des hydrocarbures.

Pour cette étude on a utilisé deux types de sables et les tensioactifs utilisés sont le sodium dodécyl sulfate (SDS), le dodécylbenzènesulfonate de sodium (SDBS), le Co-Tensioactif et le pentanol. L'hydrocarbure utilisé comme polluant est le pétrole brut.

V.2 Caractéristiques du sol

Les résultats des différentes analyses et mesures effectuées sur le sol utilisé dans ce travail sont regroupés dans le tableau V.1.

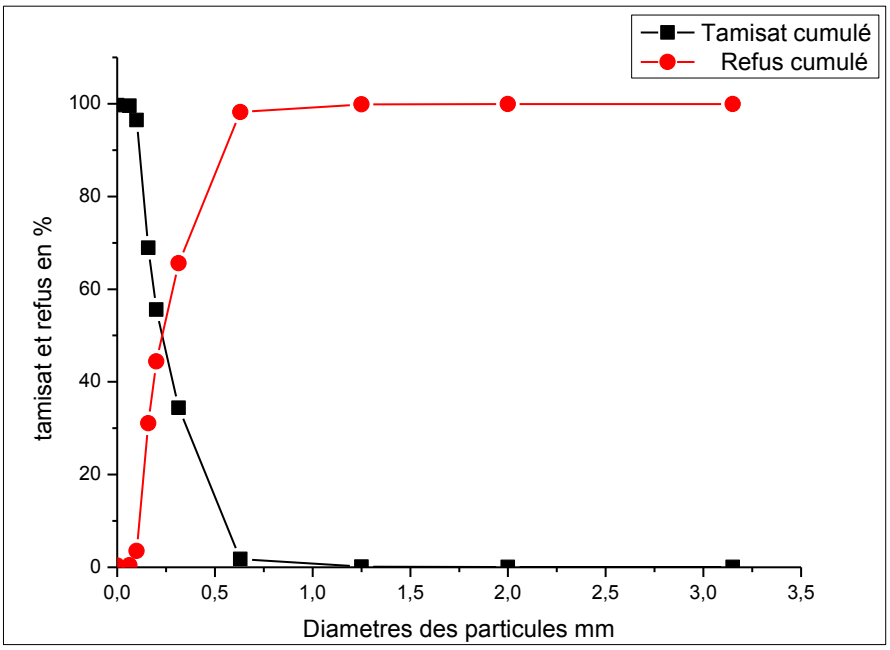
Tableau V.1 propriétés physico-chimique des sables utilisés

Sable	pH	Taux d'humidité
Ouargla	6.87	0.138
Adrar	7.12	0.280

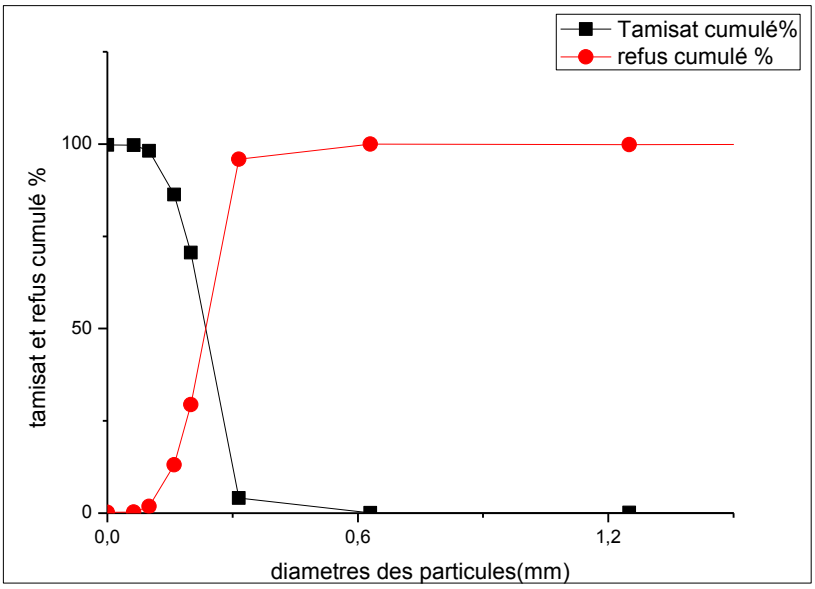
V.3. Distribution granulométrique du sol

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

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



FigureV.1.Tamisat et refus du sable d'Adrar



FigureV.2.Tamisat et refus du sable d'Ouargla

Le refus et le cumulé de tamisât exprimés en pourcentage massique sont reportés avec le diamètre de particules (d_i). Le diamètre moyen d_p des particules de sol correspondant au $d_{50\%}$ est déterminé à partir de la courbe de distribution granulométrique. Les diamètres moyens des particules sont mentionnés dans le Tableau V.1.

V.4. Détermination de la masse volumique et de la porosité du sol

La masse volumique absolue du sol a été déterminée par la méthode du pycnomètre, qui consiste à introduire une masse connue de sol m_s dans une éprouvette graduée, qui sera remplit par la suite avec de l'eau jusqu'à un certain volume. Le mélange est laissé au repos pendant quelques minutes. La masse totale pesée est la somme de : la masse du solide, la masse de l'eau dans les pores et celles en excès et le volume total du solide immergé dans l'eau est la somme du volume occupé par le solide et celui occupé par l'eau dans les pores. Le tableau V.2 représente les résultats de la masse volumique absolue et la porosité :

Tableau V.2. Valeurs des masses volumiques et porosités des sables utilisés

Sable	Adrar	Ouargla
ρ_s (g /cm3)	2,64	2,5
d_p (mm)	0.229	0.235
ε_s (%)	65.5	61.5
ε (%)	34.5	38.5

V. 5. Caractérisation de la colonne de traitement en continu

V.5.1. Perte de charge dans la colonne

La perméabilité de la colonne de sol a été déterminée par le suivi du gradient de pression, selon le principe de Darcy. En effet, nous avons déterminé la différence de pression entre l'entrée et la sortie de la colonne en fonction de la vitesse d'écoulement en faisant varier le débit d'entrée. Le montage utilisé dans cette étude ressemble au dispositif expérimental illustré sur la Figure **III.10.**

L'évolution de la perte de charge dans les trois milieux poreux a été mise en évidence par le tracé des pertes de charge ($\Delta P/L$) en fonction des débits d'écoulements Q. Les résultats obtenus pour les différents débits sont illustrés sur les **figures (V.3 et V.4)**.

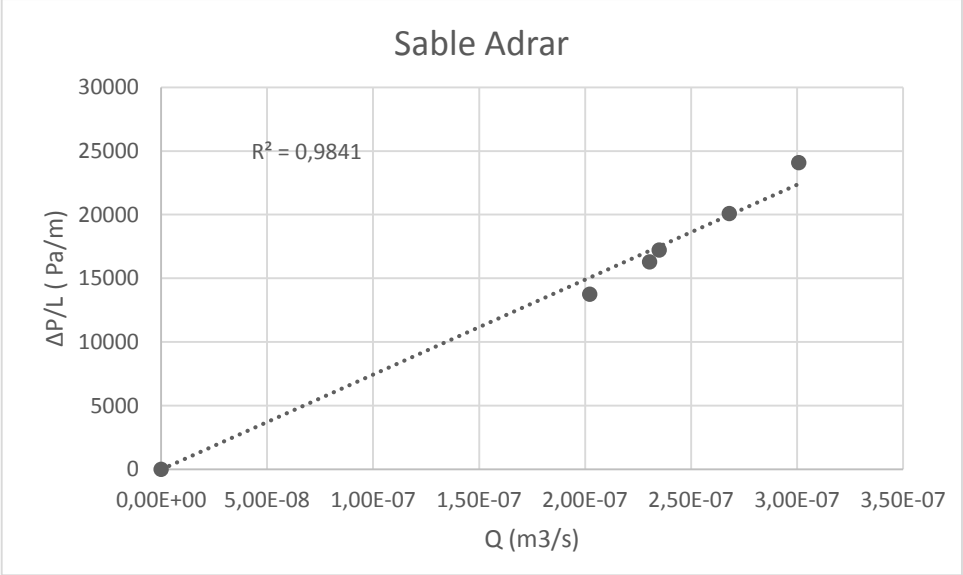


Figure V.3 Evolution du gradient de pression linéaire en fonction du débit d'écoulement

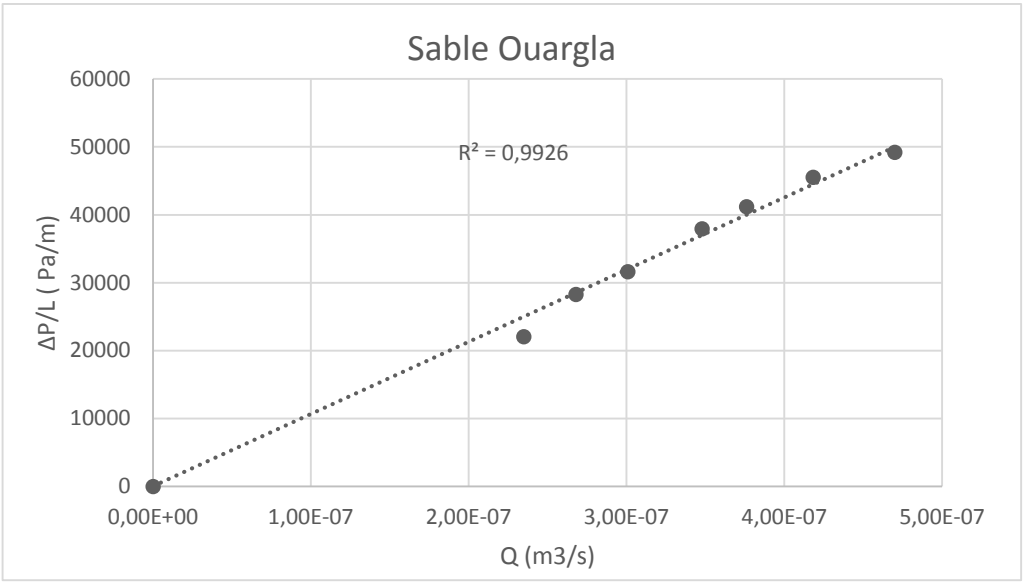


Figure V.4 Evolution du gradient pression linéaire en fonction du débit d'écoulement

Les figures montrent bien une proportionnalité linéaire entre la perte de charge et le débit. Les équations V.1 et V.2 relatives respectivement aux sables d'Adrar et Ouargla, déduites par régression linéaire de courbes ci-dessus dont le coefficient de régression varie de 0.973 à 0.992, sont définies comme suit :

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

$$\frac{\Delta P}{L} = 6 * 10^{10} Q \qquad \text{(V.2)}$$

V.5.2 Détermination des propriétés hydrodynamiques

Dans le domaine de la remédiation des sols pollués, l'efficacité de l'extraction des contaminants dépend fortement des propriétés hydrodynamiques du milieu [128-132]. En effet, dans des milieux poreux de perméabilités élevées, les rendements sont toujours plus élevés [164].

Les valeurs de la conductivité hydraulique K_H ainsi que la perméabilité du lit de particules sont données dans le tableau ci-dessous :

Tableau V.3. Valeurs de la conductivité hydraulique K_H et de la perméabilité *k*

sable	Adrar	Ouargla
K_H	$2.856*10^{-4} m.s^{-1}$	$3.332*10^{-4} m.s^{-1}$
k	$2.911*10^{-12}$ m^2	$3.400*10^{-12} m^2$

La comparaison des conductivités hydrauliques et la perméabilité des sables utilisés pour cette étude montre que le sable d'Adrar possède la perméabilité la plus faible ce qui signifie un taux de dépollution le plus faible par rapport à Ouargla. Ainsi, les lits de particules que nous allons étudier sont caractérisés par une faible perméabilité, ce qui peut influencer négativement sur la qualité du traitement [169]. Dans ce contexte, Burton *et al*, khalladi et al et Klein *et al* [164, 170-171] affirment que l'utilisation des tensioactifs se présente comme moyen très avantageux pour soulever ce problème .Toutefois, les tensioactifs avec leurs tendances amphiphiles peuvent provoquer, selon le milieu, une considérable réduction de perméabilité, [173,174]. Selon Lee *et* Cody et Burton *et al* [164,174]. ce comportement est généralement rencontré pour des tensioactifs chargés (anioniques et cationiques).

V.5.3 Détermination du nombre de Reynolds

Selon la littérature, la loi de Darcy est valable seulement pour le régime d'écoulement laminaire correspondant à des nombres de Reynolds faibles [175,176]. En effet, dans ce cas, les gradients de pression sont proportionnels aux vitesses d'écoulement pour chacun des pores du milieu poreux. Le nombre de Reynolds est donné par la relation suivante :

$$Re = \frac{d_p . U . \rho}{\mu} \qquad (V.5)$$

Où : d_p représente le diamètre moyen des particules

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

ρ = *1000* kg.m^{-3}

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

Tableau V.3. Valeurs du nombre de Reynolds obtenues pour différents débits

Sable Adrar			Sable Ouargla		
Q (mL.min^{-1})	U [m.s^{-1}]* 10^4	Re	Q (mL.min^{-1})	U [m.s^{-1}] * 10^4	Re
16.08	5.462	0.125	28.2	9.580	0.225
14.1	4.790	0.109	22.56	7.664	0.200
13.82	4.695	0.107	20.87	7.090	0.180
12.13	4.120	0.094	18.05	6.131	0.167
10.16	3.451	0.078	16.08	5.462	0.144
7.9	2.683	0.061	14.1	4.790	0.128
.	.	.	12.13	4.695	0.112
.	.	.	10.16	4.120	0.110
.	.	.	7.9	3.451	0.097

Selon le Tableau **V.3**, le régime d'écoulement dans la colonne de sol pour les trois sables étudiés est pratiquement laminaire (Re<< 1). En général les valeurs de perméabilité aux fluides, diminuent toujours entre le début et l'arrêt des procédés de lavage des sols. Ceci est probablement dû au phénomène de colmatage, qui s'intensifie avec l'avancement du procédé. Pour éviter et/ou diminuer l'intensité de ce phénomène, des vitesses de percolation très faibles sont souvent préconisées [168].

V.6 Lavage en colonne d'un sol contaminé par le pétrole

Dans cette partie, nous exploitons le procédé de lavage en continu d'un sol pollué par le pétrole en utilisant des tensioactifs anioniques. Le lavage est mené avec un débit de 21,15mL/min pour une contamination d'un mois avec un rapport de contamination 25 g de pétrole dans 1 kg de sable (0,025%). La durée du traitement est 180 min pour l'eau distillée et 120 min pour la solution tensioactive seule et en présence de pentanol.

Les figures V.5 - V.8 présentent l'évolution de la masse de pétrole extraite en fonction du temps au cours d'un procédé de lavage. La première étape de lavage est effectuée à l'eau

distillée. Ensuite, le lavage est effectué en présence d'une solution tensioactive, puis on termine le lavage avec une solution tensioactive en présence d'un alcool afin de récupérer un maximum d'hydrocarbures existants dans le sol.

Ces courbes présentent un accroissement de la teneur en hydrocarbures récupérés suivi par une stabilisation. Dans le cas de lavage avec l'eau distillée, le palier est atteint avant 180min. Cependant, avec les autres solutions, le palier est atteint dans 60 min.

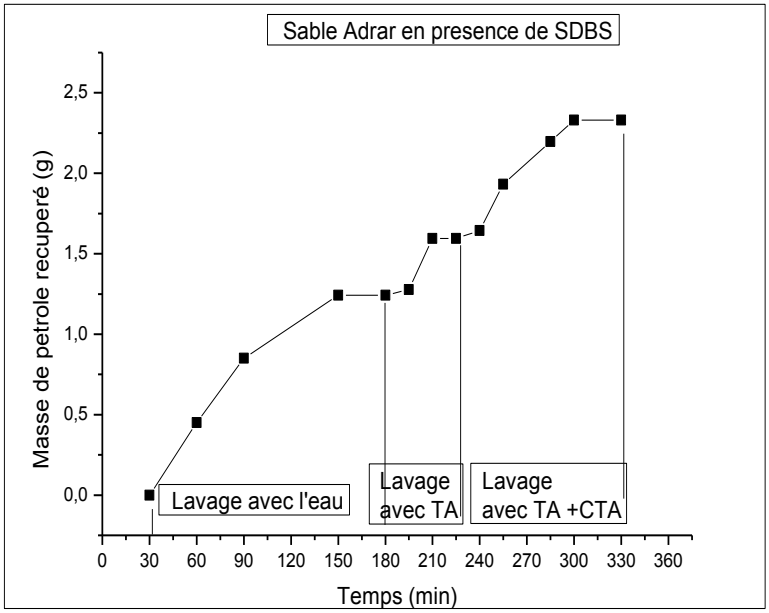


Figure V.5. Evolution de taux de dépollution en fonction de temps pour le sable d'ADRAR en présence de SDBS et CTA

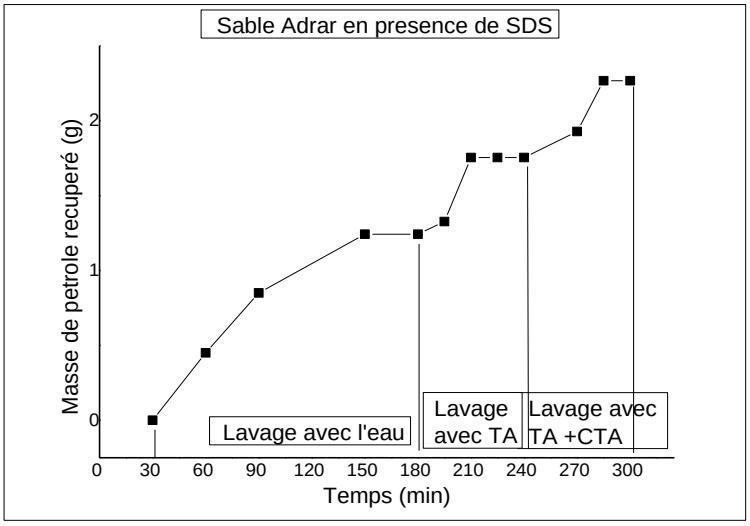


Figure V.6. Evolution de taux de dépollution en fonction de temps pour le sable d'ADRAR en présence de SDS et CTA

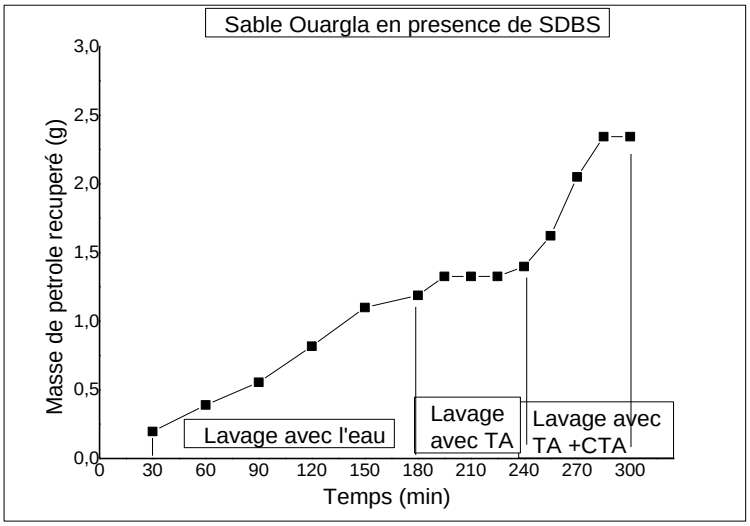


Figure V.7. Evolution de taux de dépollution en fonction de temps pour le sable d'Ouargla en présence de SDBS et CTA

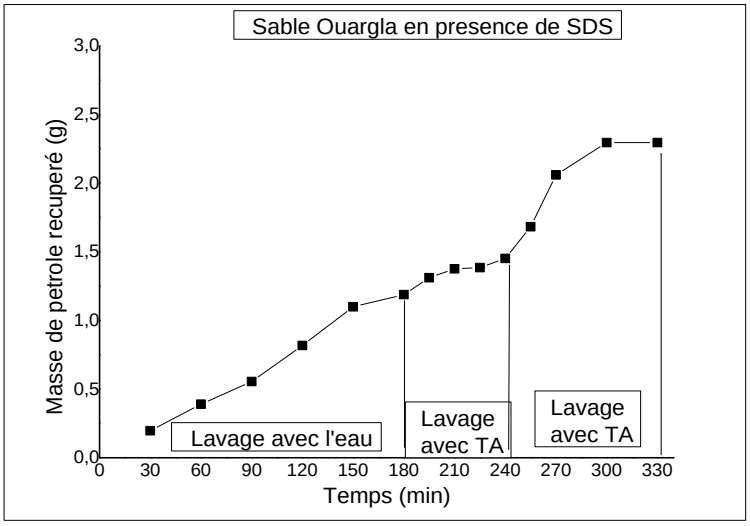


Figure V.8. Evolution de taux de dépollution en fonction de temps pour le sable d'Ouargla en présence de SDS et CTA

Nous constatons que l'extraction de pétrole par l'eau est limitée, ceci est dû à la quantité importante de pétrole qui reste dans les interstices de milieu poreux. Cette quantité de pétrole est piégée dans les pores par capillarité, qui est responsable de la résistance à l'écoulement. D'après Heely et *al.* [69], le déplacement de l'huile nécessite de très faibles tensions interfaciales entre les phases dans les pores, de sorte que les forces capillaires résistantes peuvent être réduites et le pétrole sera libéré. Pour cette raison, on a continué les dépollutions avec les solutions de TA et TA+ CTA pour abaisser la tension interfaciale qui peut former ce qu'on appelle des emulsions ou des microémulsions qui abaissent la tension interfaciale.

Les valeurs des masses du pétrole récupéré par les tensioactifs montrent bien l'efficacité du tensioactif anionique dans le procédé de dépollution, nous pouvons conclure que l'utilisation des solutions tensioactives peut probablement réduire le temps de lavage et améliorer le rendement de l'extraction du pétrole.

Selon Pennell et *al.* [59], les tensioactifs anioniques sont toujours qualifiés par leur pouvoir solubilisant, qui permet même à des faibles concentrations de solubiliser moyennement les substances apolaires.

V.5.1. Effet de l'âge de la pollution

L'évolution temporelle de la masse de pétrole extraite par l'eau, solution tensioactif et solution tensioactif en présence de pentanol a été suivie pour une contamination de 15 jours et

une autre de 30 jours en utilisant le sable d'Ouargla. Les résultats sont présentés sur les figures V.9 et V.10.

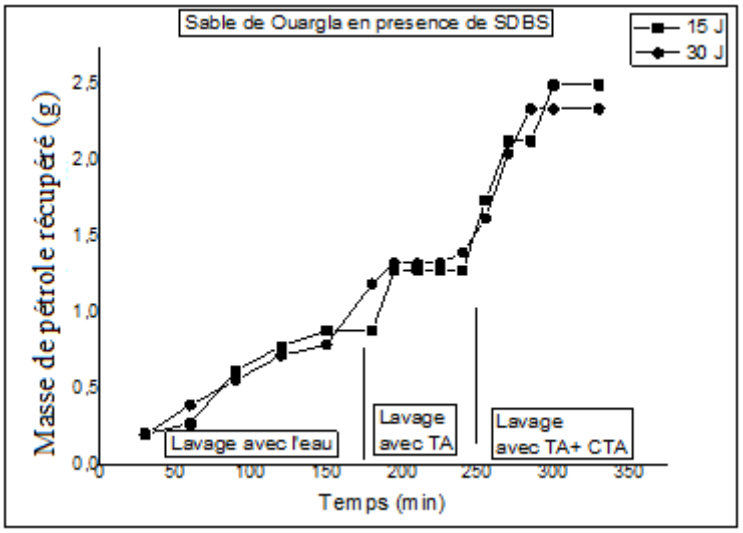


Figure V.9. La masse de pétrole récupéré pour le sable Ouargla(SDBS)

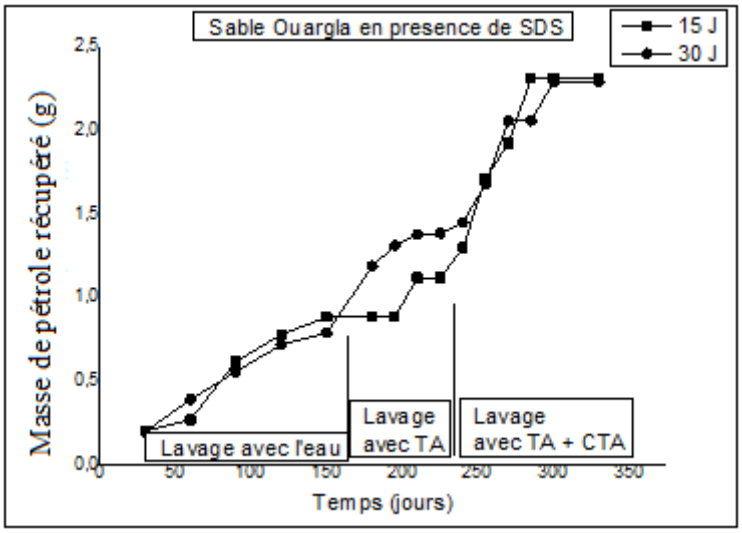


Figure V.10. La masse de pétrole récupéré pour le sable Ouargla(SDS)

Les courbes des deux graphes présentent une même allure. Elles montrent que l'âge de contamination n'a pas d'influence sur la quantité d'hydrocarbures extraite.

V.5.2.Rendement de dépollution

Les valeurs du rendement d'élimination du pétrole obtenues lors de procédés de lavage sont représentées sur les figures V.11 et V.12.

En tenant compte des propriétés des sables utilisés (porosité et perméabilité) et le rendement d'extraction du pétrole par l'eau, dont le taux varie entre 40 et 42%, nous pouvons dire que ce dernier est comparable par rapport aux taux trouvés dans une étude antérieure [177]. Il a montré qu'il existe une fraction mobile du contaminant que l'eau peut entraîner.

Les valeurs du rendement d'élimination du pétrole par le SDS et le SDBS en absence et en présence de l'alcool juste après lavage à l'eau pour les trois sables montrent bien l'efficacité du tensioactif anionique sur l'extraction du pétrole présent dans les sols contaminés.

La dépollution des sables avec les deux tensioactifs en absence de l'alcool augmentent les rendements d'élimination des hydrocarbures. Les taux d'élimination par le SDS et SDBS trouvés varient entre 51-59 % et 49-55%, respectivement. Cependant, il semble que l'efficacité de dépollution du pétrole par le SDS est meilleure par rapport au SDBS, bien qu'on a montré dans le chapitre III que le pouvoir solubilisant de SDBS est plus élevé que celui du SDS. Cette différence est due probablement à l'adsorption d'une quantité de SDBS au niveau des sols qui augmente leur CMC et par conséquent diminue leur pouvoir solubilisant. La solubilisation est le mode d'action privilégié pour traiter les sols pollués par les hydrocarbures et elle résulte de la formation de micelles [9].

En comparant les taux de croissance relatifs aux deux tensioactifs qui varient entre 9-17% pour le SDS et 6-13 % pour le SDBS, il est clair de noter que ces taux d'élimination sont faibles. Cela est dû à la formation des émulsions qui se forment lors du mélange de l'eau et le tensioactif avec le pétrole. Les émulsions sont connues par leur instabilité et leur forte viscosité qui gêne l'écoulement. D'après Pekdemir [178], la formation des émulsions pendant le processus de lavage du sol par les tensioactifs pourrait être indésirable. En effet, si les émulsions sont fortement visqueuses suite à leur solubilisation, elles deviennent immobiles et restent donc dans le sol, en empêchent ainsi la circulation des molécules de tensioactifs pendant le lavage du sol pollué, gênant de ce fait sa perméabilité et son contact avec le tensioactif et par conséquent, un faible taux d'hydrocarbures récupérés est obtenu.

Afin de diminuer la viscosité du mélange eau/tensioactif/pétrole, on a ajouté un alcool pour la troisième étape de dépollution et on a trouvé les résultats illustrés dans les figures V.11-V.12 :

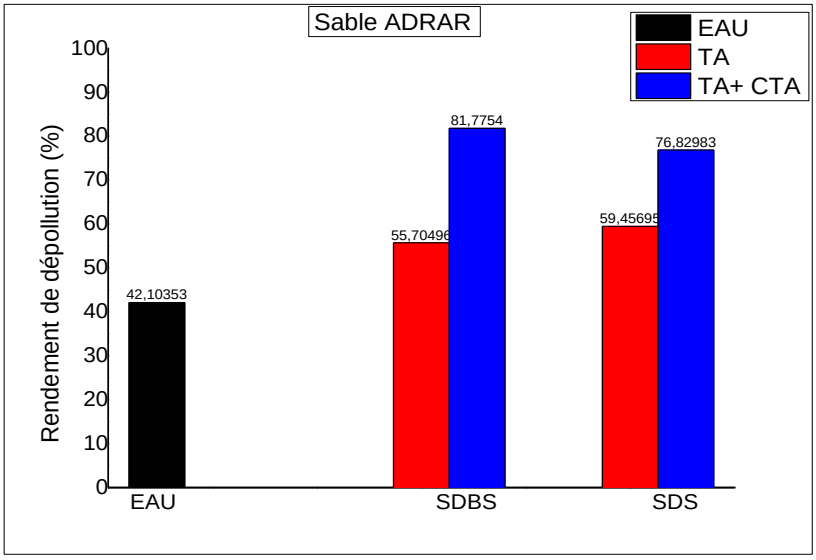


Figure V.11. Rendement de Lavage en continu du sable d'Adrar

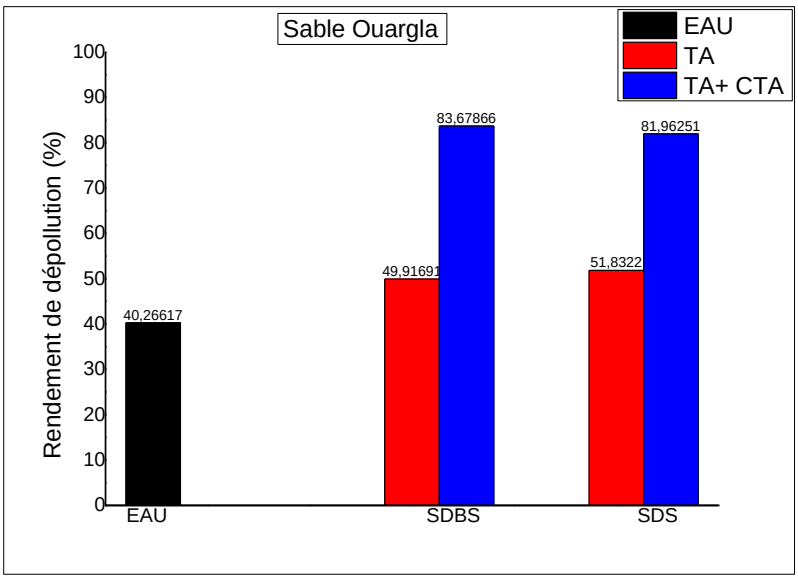


Figure V.12. Rendement de Lavage en continu du sable de Ouargla

Il ressort des résultats obtenus que l'addition de l'alcool a un effet remarquable sur les rendements de dépollution avec une augmentation qui varie entre 16-30 % pour le SDS et 26-35 % pour le SDBS. Il important de noter que l'ajout de l'alcool diminue la CMC des tensioactifs qui favorise la formation des micelles et diminue la viscosité des mélanges eau/tensioactif/pétrole, et peut être il forme ce qu'on appelle des microémulsions, qui sont

connues par leurs stabilités thermodynamiques, une viscosité faible et taille inférieure à 100nm, et diminue l'affinité des tensioactifs avec les trois sables.

En comparant les rendements globaux des deux tensioactifs pour les deux sables, qui varient entre 76-81% pour le SDS et 81-83% pour le SDBS, on remarque que l'ajout de l'alcool rend le pouvoir solubilisant de SDBS plus important que celui du SDS.

La dépollution des hydrocarbures par le tensioactifs s'effectue par deux mécanismes ; la mobilisation et la solubilisation. La mobilisation se produit en diminuant la surface de contact entre le sol et le polluant qui favorise par la suite sa mobilisation, alors que la solubilisation se réalise lorsque la concentration de tensioactifs est supérieure à sa CMC.

D'après les résultats obtenus, le sable de Ouargla a un rendement de dépollution le plus élevé et le sable d'Adrar a un rendement de dépollution le plus bas. On peut déduire que la nature de sable a un effet remarquable sur les rendements de dépollution. Plus la porosité et la perméabilité sont grandes, plus le taux de dépollution est élevé.

Ce résultat est d'un grand intérêt économique, vu la disponibilité (prix et quantité) de ces tensioactifs de caractère anionique comparé aux autres tensioactifs cationiques ou non ioniques.

V.6. Conclusion

L'objectif de ce chapitre était d'étudier l'efficacité du lavage par l'eau et par les solutions tensioactives en absence et en présence d'un alcool dans la dépollution des sols contaminés par le pétrole brut en utilisant la procédure de lavage en continu.

Pour la mise en œuvre du procédé de lavage en continu une installation expérimentale a été conçue à l'échelle du laboratoire.

Les résultats obtenus lors de cette étude, montrent que l'âge de contamination n'a pas d'effet sur le taux de dépollution, et le SDBS présente de meilleurs résultats par rapport au SDS en termes de rendement de dépollution totale.

Les propriétés hydrodynamiques des sables en termes de perméabilité et porosité, jouent un rôle primordial dans le procédé de lavage.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

L'objectif principal de ce travail de thèse était de comparer et d'étudier l'efficacité des tensioactifs et des systèmes micellaires dans la remédiation environnementale et notamment le domaine de dépollution des sols contaminés par les hydrocarbures, Pour ce faire il a été nécessaire de mettre au point une procédure de lavage une en continu.

Dans les procédés de remédiation par les tensioactifs, il est important de citer les principaux phénomènes qui gouvernent l'efficacité de ces substances, à savoir, la solubilisation, les comportements de phases des systèmes micellaires et la désorption. Pour cela, on s'est appuyé sur une méthodologie complète qui comprend trois parties:

- La première partie consiste en l'étude de l'effet des trois tensioactifs sur la solubilisation des hydrocarbures, deux types conventionnels (SDS, SDBS) et le dernier représente une nouvelle génération des tensioactifs, appelés tensioactifs étendus (X-AES).
- Ensuite, nous avons étudié l'effet de deux types de tensioactifs (SDS, SDBS), l'alcool, le sel, la nature d'hydrocarbures et la composition des microemulsions sur le comportement des systèmes micellaires.
- Dans la troisième partie et pour la mise en œuvre du procédé de lavage en continu, une installation expérimentale a été conçue à l'échelle du laboratoire. Nous avons commencé par la caractérisation hydrodynamique de trois types de milieux poreux, ensuite nous avons appliqué le lavage en continu sur une colonne contenant deux types de sables contaminés par le pétrole brut. Les tensioactifs utilisés dans cette partie sont le SDS et SDBS.

Les résultats obtenus lors de la première étude montrent que la structure des tensioactifs a un effet remarquable sur la solubilisation des hydrocarbures. L'ordre de solubilisation améliorée des deux types d'hydrocarbures est X-AES>SDBS>SDS. La différence de pouvoir de solubilisation entre les trois agents tensioactifs anioniques peut être attribuée à la structure du tensioactif, la forme et la taille des micelles en particulier la longueur de la queue hydrophobe, et leur CMC. Selon les résultats obtenus, nous pouvons suggérer que le tensioactif étendu X-AES pourrait trouver une application appropriée dans le processus de remédiation dans le sol et l'aquifère et dans la récupération assistée de pétrole en raison de sa faible CMC et haute puissance de solubilisation.

Les résultats de la deuxième partie indiquent que le comportement de phase et les propriétés physico-chimiques des microémulsions comprenant deux tensioactifs/saumure/pentanol- 1 ou butanol/hydrocarbures sont liés aux changements structurels qui dépendent de la salinité du milieu. Le

balayage de salinité, de l'eau et la structure des tensioactifs ont un effet considérable sur les paramètres de solubilisation et le volume relatif de phase dans des microémulsions et sur les domaines d'existences des microémulsions notamment pour le système Winsor III. Les résultats suggèrent que la composition de microémulsion, la salinité et la nature des tensioactifs affectent fortement la taille des microemulsions. Les résultats de la présente étude montrent que la transition de phase a lieu à partir de Winsor I vers Winsor III à Winsor II pour une teneur en sel faible à des valeurs élevées.

Les résultats de la troisième partie de cette étude montrent que les tensioactifs anioniques sont très performants dans le nettoyage d'un sol contaminé par les hydrocarbures. En effet, l'efficacité de ces agents de surface dans un procédé de lavage en colonne est toujours signifiante. Les conclusions déduites du lavage mené sont :

- Le rendement de lavage avec l'eau varie entre 40 et 42%. Il dépend des propriétés des sables utilisés (porosité et perméabilité).
- Des faibles taux d'élimination sont obtenus avec les deux tensioactifs, ils varient entre 9-17% pour le SDS et 6-13 % pour le SDBS. Ceci peut être dû au mélange eau-tensioactif avec le pétrole ce qui forme des émulsions connues par leur instabilité et leur forte viscosité qui gêne l'écoulement. Les résultats montrent encore que l'efficacité de SDS par rapport au SDBS pour la dépollution de pétrole, bien qu'on ait montré dans la première partie que le pouvoir solubilisant de SDBS est plus élevé que de SDS. Ceci peut être dû au fait qu'une quantité de SDBS s'adsorbe au niveau des sols ce qui augmenterait la CMC et par conséquent diminuerait le pouvoir solubilisant.
- L'ajout de l'alcool a un effet remarquable sur le rendement de dépollution qui varie entre 16-30 % pour le SDS et 26-35 % pour le SDBS, l'ajout de l'alcool diminue la CMC des tensioactifs qui favorise la formation des micelles et diminue la viscosité des mélanges eau/tensioactif/pétrole.
- Les résultats obtenus montrent que le taux de dépollution avec le sable d'Ouargla est plus élevé que le sable provenant d'Adrar. On peut conclure que la nature du sable a un effet remarquable sur les rendements de dépollution, plus la porosité et la perméabilité est grande, plus le taux de dépollution est élevé.

Il faut souligner que ce modeste travail est loin d'être achevé. Les perspectives de recherche qui se dégagent de cette étude sont résumées dans ce qui suit :

- L'efficacité des tensioactifs synthétiques proposés pour le lavage des sols doit être comparée (coût et biodégradabilité) à celle des biosurfactants pour mettre en valeur leur utilisation dans de tels procédés,
- Utilisation d'autres types de tensioactifs (non ioniques, cationiques….).

- Utilisation d'autres types d'huiles (hexadécane,… .).
- Combinaison des tensioactifs anioniques et non ioniques afin d'augmenter le pouvoir de solubilisation.
- Procéder à une modélisation et une simulation des phénomènes mis en jeu.
- Utilisation d'autres types de sol.
- Les évaluations des expériences menées en colonne mériteraient d'être élargies à des essais pilotes plus proches des cas réels.

Références Bibliographiques

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

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

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

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

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

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

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

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

[9]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).

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

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

[12] Adler, P.: Porous media : geometry and transports. Butterworth/Heinemann, (1992).

[13]Kueper,B. H.;Abbott,H.; Farquhar,W. G.: Experimental observations multiphase flow in heterogeneous porous media, *J. Contam. Hydrol*,(5) 83-95, (1989).

[14] Oostrom,M. ; Hofstee,C.; Walker, R.C.; Dane J.H.: Movement and remediation of trichloroethylene in a saturated heterogeneous porous medium. Spill behavior and initial dissolution, *J. Contam. Hydrol*,(37) 159-178, (1999).

[15] Schwille, F.: Dense chlorinated solvents in porous and fractured media model experiments, English Language edition, Lewis publishers, Chelsea, Michigan,146p, (1988).
[16] Schwille, F.: Groundwater pollution in porous media by fluids immiscible with water. *Sci. Total Environ.* (21) 173-185, (1981).
[17] Schaefer, C. E. ; Unger, D. R. ; Kosson, D. S. : Partitioning of hydrophobic contaminants in the vadose zone in the presence of a nonaqueous phase, *Water Resour. Res.*34 (10) 2529-2537, (1998).
[18] Schaefer, C. E. ; Arands, R. R. ; Kosson, D. S. : Measurement of pore connectivity to describediffusion through a non aqueous phase in unsaturated soils, *J. Contam. Hydrol*,(40) (1999) 221-238.
[19] Zhu, J.; Sykes, J.F.: The influence of NAPL dissolution characteristics on field-scale contaminant transport in subsurface, *J. Contam. Hydrol*, (41) 133-154, (2000).
[20] Simonnot, M.O. ; Appert-Collin, J-Ch. ; Sardin, M. : Modélisation systémique du transport de HAP en milieux poreux naturels : du système modèle monoconstituant aux systèmes multiconstituants, *Étude et Gestion des Sols*, 8(3), 211-221, (2001).
[21] LCPE : Liste des substances d'intérêt prioritaire -Rapport d'évaluation- Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques, 69 p, (1994).
[22] Scharzenbach, R.P.; Gschwend, P.M.; Imbodn, D.M.: Environmental organic chemistry, Solubility and activity coefficient in water. *John Wiley & Sons*, New York, 681 p, (1993).
[23] Reza, J.; Trejo, A.; Elena, L.: Determination of the temperature dependence of water solubilities of polycyclic aromatic hydrocarbons by a generator column-on-line solid phase extraction- liquid chromatographic method, *Chemosphere*, 47, 933-945, (2002).
[24] Mahjoub, B.; Jayr, E.; Bayard, R.; Gourdon, R.: Phase partition of organic pollutants between coal tar and water under experimental conditions, *Water Res*., 34(14), 3551-3560, (2000).
[25] Piatt, J. J.; Backhus, D.A.; Capel, P.D.; Einsenreich, S.J.: Temperature dependent sorption of naphthalene, phenanthrene, and pyrene to low organic carbon aquifer sediment, *Environ. Sci. Technol*., 30, 751-760, (1996).
[26] Hatzinger, P.B.; Alexander, M.: Effect of aging of chemicals in soil on their biodegradability and extractability, *Environ. Sci. Technol*., 29(2), 537-545, (1995).
[27] Dror, I.; Gerstl, Z.; Prost, R.; Yaron, B.: Abiotic behavior of entrapped petroleum products in the subsurface during leaching. *Chemosphere*, 49, 1375-388, (2002).

[28] Jones, D.K.; Tiller, C.L.: Effect of solution chemistry on the extent of binding phenanthrene by a soil humic acid: A comparison of dissolved and clay bound humic, *Environ. Sci. Technol*., 33, 55-80, (1999).

[29] Grathwohl, P.: Diffusion in natural porous media: contaminant transport, sorption/desorption and dissolution kinetics, *Kluwer Academic Publishers*, Boston, 224 p, (1998).

[30] Schlautman, M.A.; Morgan, J.J.: Sorption of perylene on a nonporous inorganic silica surface: effects of aqueous chemistry on sorption rates, *Environ. Sci. Technol*., 28(12), , 2184-2190, (1994).

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

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

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

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

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

[36] Marchal, R.; Penet, S.; Solano-Serena, F., Vandecasteele. J. P.: Gasoline and diesel oil biodegradation, *Oil Gas Sci. Technol*., 58 (4), 441-448, (2003).

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

[38] Gao, B.; Yang, L.; Wang, X.; Zhao, J.; Sheng, G.: Influence of modified soils on the removal of diesel fuel oil from water and the growth of oil degradation microorganism, *Chemosphere*, 41, 419-426, (2000).

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

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

[41] Puntus, I.F.; Sakharovsky,V.G.; Filonov, A.E.; Boronin, A.M.: Surface activity and metabolism of hydrocarbon-degrading microorganisms growing on hexadecane and naphthalene, *Process Biochem*., 40, 2643-2648, (2005).

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

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

[44]Dadkhah, A.A.; Akgerman. A.: Hot water extraction with in situ oxidation: PAHs removal from soil, *J. Hazard. Mater*, B93, 307-320, (2002).

[45] Pearl, M.; Pruijn, M.; Bovendeur, J.: The application of soil washing to the remediation of contaminated soils, *Land Contamination & Reclamation*, 14 (3), 713-726, (2006).

[46] ITRC, Technical and regulatory guidelines for soil washing-Final-, December (1997), http://www.itrcweb.org

[47] Gimello, R.: Guidance document for the remediation of contaminated soils, Part VI: Remedial action 2, Soil treatment technologies for contaminated soils, New Jersey Department of Environmental Protection, January, 163 p, (1998).

[48] Chu, W.: Remediation of contaminated soils by surfactant-aided soil washing, *Pract. Periodical Haz. Toxic. and Radioactive Waste Mgmt*, 19-24, (2003).

[49] Sabatini, D.; Scamehorn, J.; Childs, J.: Surfactant-Enhanced treatment of oil-contaminated soils and oil-based drill cutting, Final Report, EPA R827015-01-0, October, 8 p, (2002).

[50] Rathfelder, K.M.; Abriola, L.M.; Singletary, M.A.; Pennell, K.D.: Influence of surfactant-facilitated interfacial tension reduction on chlorinated solvent migration in porous media: observations and numerical simulation, *J. Contam. Hydrol*, 64, 227-252, (2003).

[51] Reddy, K.R.; Ala, P.R.; Sharma, S.; Kumar, S.N.: Enhanced electrokinetic remediation of contaminated manufactured gas plant soil, *Eng. Geol.*, 85, 132-146, (2006).

[52]Paria, S.: Surfactant-enhanced remediation of organic contaminated soil and water, *Advan. Colloid Interface Sci*, 138, 24-58, (2008).

[53] Harwell, J.H.; Sabatini, D.A.; Knox, R.C.:Surfactants for ground water remediation, *Colloid. Surface A*, 151(1-2), 255-268, (1999).

[54] Billet, D.:Macro Porous polymer engineered (MPPE) technology for the elimination of organic components dispersed and dissolved in ground water, 3rd international symposium on water, Akzo Nobel, France, 1-15, (2001).

[55] Chen, J.; Wang, X.J.; Hu, J.D.; Xu, F.L.; Tao, S.: Numerical simulation of PAHs sorption/desorption on soil with the influence of Tween80, *J. Environ. Sci-China*, 18(4), 716-720, (2006).

[56] Lee, M. H.; Kang, W. D.: Application of nonionic surfactant-enhanced in situ: flushing to a diesel-contaminated site, *Water Res*., 39, 139-146, (2005).

[57] Rathfelder, K.M.; Abriola, L. M.; Taylor, T.P.; Pennell, K.D.: Surfactant enhanced recovery of tetrachloroethylene from a porous medium containing low permeability lenses 2: Numerical simulation, *J. Contam. Hydrol*, 48, 351-374, (2001).

[58] Taylor, T.P.; Pennell, K.D.; Abriola, L. M.; Dan, J.H.: Surfactant enhanced recovery of tetrachloroethylene from a porous medium containing low permeability lenses 1: Experimental study, *J. Contam. Hydrol*, 48, 325-350, (2001).

[59] Pennell, K.D.; Abriola, L.M.; Weber, W.J.: Surfactant-enhanced solubilization of residual dodecane in soil columns: 1. Experimental Investigation, *Environ. Sci. Technol*, 27, 2332-2340, (1993).

[60] Bordas, F. ; Lafrance, P. : Utilisation de biosurfactants (rhamnolipides) pour le traitement d'un sol sableux contaminé par le pyrène : Essais en colonnes de sol, *Étude et Gestion des Sols*, 8(3), 181-188, (2001).

[61] Saada, A. ; Nowak, C. ; Coquereau, N. : Etat des connaissances sur l'atténuation naturelle des hydrocarbures, Rapport intermédiaire: Résultat de la phase 1, Rapport BRGM/RP-53739-FR, 107p, (2004).

[62] Junior, J.S; Mariano, A.P; Bonotto, D.M.; Angelis, D.F.: Biodegradation of biodiesel/diesel blends by Candida Viswanathii, *Afr. J. Biotechnol*, 8(12), 2774-2778, (2009).

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

[64] Mariano, A.P.; Kataoka, A.G.; Angelis, D.F.; Bonotto, D.M.: Laboratory study on the bioremediation of diesel oil contaminated soil from a petrol station, BRAZ J MICROBIOL Braz. J. Microbiol., 38 (2), 346-353, (2007).

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

[66] Davies, J.T.;Rideal, E.K.: Interfacial phenomena, Academic Press, New York, (1992).

[67] Larpent, C. : Les tensioactifs, Constantes physico-chimiques, Edit. *Technique de l'ingénieur,* Vol. K2, (1993).

[68] West, C.C.; Harwell, J.H.: Surfactants and subsurface remediation. *Environ. Sci. Technol*. 36, 2324-2330, (1992).

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

[70] Shi, C.; Liao, G.; Liu, W.: Synthesis of Internal Olefin Sulfonate and its Application in Oil Recovery. *Arab. J. Sci. Eng*. 39, 37-41, (2014).

[71] Holmberg, K.; Jonsson, B.; Kronberg, B.; Lindman, B.: Eds. Surfactants and Polymers in Aqueous Solution 2nd edition; *John Wiley & Sons Ltd, Chichester*,(2003).

[72] Evans, D. F.; Wennerstrom, H.: Eds. The Colloidal Domain, 2nd edition; *Wiley-VCH, Weinheim*, (1999).

[73] Holmberg, K.: Ed. Handbook of Applied Surfaces and Colloid Chemistry, Volume 1-2; *John Whiley & Sons Ltd., Chichester,* (2002).

[74] Kjellander, R.: Phase separation of non-ionic surfactant solutions. A treatment of the micellar interaction and form, *J. Chem. Soc., Faraday Trans*. 2, 78, 2025–2042,(1982).

[75] Warnheim, T.; Bokstrom, J.; Williams, Y.: Lower consolute temperature in a non-aqueous surfactant system, *Colloid Polym. Sci*. 266,562–565,(1988).

[76] Yu, Z.J.; Xu, G.: Physicochemical properties of aqueous mixtures of tetrabutylammonium bromide and anionic surfactants.1. Temperature-induced micellar growth and cloud point phenomenon. *J. Phys. Chem.* 93, 7441–7445, (1989).

[77] Buckingham, S. A.; Garvey, C. J.; Warr, G. G.: Effect of head-group size on micellization and phase behavior in quaternary ammonium surfactant systems *J. Phys. Chem*. 97, 10236–10244, (1993).

[78] Minana Perez, M.; Graciaa, A.; Lachaise, J.; Salager, J. L.: Solubilization of polar oils with extended surfactants, *Colloid Surf., A.* 100, 217–224, (1995).

[79] Graciaa, A.; Lachaise, J.; Cucuphat, C.; Bourrel, M.; Salager, J. L.: Improving solubilization in microemulsions with additives. 1. The lipophilic linker role Langmuir. 9, 669–672, (1993).

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

[81] Witthayapanyanon, A.; Acosta, E.J.; Harwell, J.H.; Sabatini, D.A.: Formulation of Ultralow Interfacial Tension Systems Using Extended Surfactants.*J. Surfact. Deterg.* 9, 331-339, (2006).

[82] Witthayapanyanon, A.; Harwell, J. H.; Sabatini, D. A. J.: Hydrophilic–lipophilic deviation (HLD) method for characterizing conventional and extended surfactants.*Colloid InterfaceSci*. 325, 259–266, (2008).

[83] Witthayapanyanon, A.; Phan, T. T.; Heitmann, T. C.; Harwell, J. H.; Sabatini, D. A.: Interfacial properties of extended-surfactant-based microemulsions and related macroemulsions. *J.Surfactants Deterg*.13, 127–134, (2010).

[84] Do, L. D.; Witthayapanyanon, A.; Harwell, J. H.; Sabatini, D. A. J.: Environmentally Friendly Vegetable Oil Microemulsions Using Extended Surfactants and Linkers. J.*Surfactants Deterg.* 12, 91–99,(2009).

[85] Forgiarini, A. M.; Scorzza, C.; Velasquez, J.; Vejar, F.; Zambrano, E.; Salager, J. L.: Influence of the mixed propoxy/ethoxy spacer arrangement order and of the ionic head group nature on the adsorption and aggregation of extended surfactants. *J. Surfactants Deterg*.13, 451–458, (2010).

[86] Velasquez, J.; Scorzza, C.; Vejar, F.; Forgiarini, A. M.; Anton, R. E.; Salager, J. L.: Effect of the temperature and other variables on the optimum formulation of anionic extended surfactants–alkane–brine systems. *J. Surfactants Deterg*.13, 69–73, (2010).

[87] Canselier, J.P. : Les tensio-actifs, des auxiliaires très efficaces, Informations de Chimie, 326, 159-165, (1991).

[88] Canselier, J.P.: The effect of surfactants on the crystallization phenomena, *J. Dispersion Sci. Technol*.14, 6, 625-644, (1993).

[89] Berthod, A. : Mise au point : structures physicochimiques des milieux dispersés, micelles, émulsions et microémulsions, *J. Chim. Phys*. 80, 5, 407-423, (1983).

[90] Puisieux, F. ; Seiller, M. : Galenica 5 : les systèmes dispersés. 1. Agents de surface et émulsions. *Ed. Tec. et Doc*. (1983).

[91] Briant, J. : Phénomènes d'interfaces, agents de surface : Principes et modes d'action, *Edit. Technip, Paris*, 340 p, (1989).

[92] Poré, J. : Les dispersions aqueuses, Ed. *Technique des industries des corps Gras*, (1976).

[93] Lindman, B.; Wennerstrëm, H.: Current Topics in Chemistry, *Springer-Verlag, Berlin*, 93, (1980).

[94] Mittal, K.; Mukerjee, P.: The wide world of micelles, dansMicellization, Solubilization and Microemulsions, Mittal K. Ed., 1, 1, *Plenum Press*, (1977).

[95] Mittal, K.L.: Micellization, solubilization and microemulsion, 2 vol., Ed *Plenum Press*, (1977).

[96] Graciaa, A.; Lachaise, J.; Schechter, R. S.: The thermodynamics of mixed micelle formation, in Mixed Surfactant Systems, Eds: Ogino, K.; Abe, M. surfactant science serie, Marcel Dekker,New York 46,63-97.(1993).

[97] Scamehorn, J.: Ed., Phenomena in Mixed Surfactant Systems, *ACS Symp. Series.* 311, (1985).

[98] Graciaa, A.; Lachaise, J.; Sayous, J.; Grenier, P.; Yiv, S.,; Schechte, R.; Wade, W.:The partitioning of complex surfactant mixtures betweenoil water micro emulsion phases at high surfactant concentrations.*J. Colloid Interface Sci.* 93, 474, (1981).

[99] Graciaa, A.; Bengoulham, M.; Marion, G.; Lachaise, J.: Critical concentrations and compositions ofmixed micelles of sodium dodecylbenzesulfonate, tetradecyltrim-ethyl-ammonium bromide andPolyethylene phenol. *J. Phys. Chem*. 93, 4173 (1989).

[100] Lindman, B.; Holmberg, K.; Kronberg, B.: Surfactants and Polymers in Aqueous Solution, *John Wiley & Sons Ltd*. (1998).

[101] Stockes, R.J.; Evans, D.F.: Fundamentals of interfacial engineering, Edit. *Wiley VCH INC, New York.* 679 p, (1997).

[102] Israelachvili, J. N.; Mitchell,D. J.; Ninham, B.W. : Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers.*J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 2, 72, 1525-1568, (1976).

[103] Chun, C.L.; Lee, J.J.; Park, J.W.: Solubilization of PAH mixtures by three different anionic surfactants, *Environ. Pollut*. 118, 307-313, (2002).

[104] Zhu, L.; Feng, S.: Synergistic solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by mixed anionic-nonionic surfactants, *Chemosphere*. 53, 459-467, (2003).

[105] Zhou, W.; Zhu, L.: Solubilization of polycyclic hydrocarbons by anionic- nonionic mixed surfactant, *Colloid. Surface. A*. 255, 145-152, (2005).

[106] Zhaob, B.; Zhu, L.; Li, W.; Che, B.: Solubilization and biodegradation of phenanthrene in mixed anionic–nonionic surfactant solutions, *Chemosphere*. 58(1), 33-40, (2005).

[107] Salager, J.L. ; Andérez, J.M. : Influence de la formulation sur les mousses, *l'actualité chimique*.(1999).

[108] Bavière, M.:Microemulsions. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*. 29, 1, 41-72, (1974).

[109] Bansal, V. K.; Shah, D. O.: Micellization, Solubilization and Microemulsion, in Mittal.K. L. Ed., Plenum Press, New York, Micellar Solutions for Improved Oil Recovery.87-113, (1977).

[110] Prince,L. M. : Microemulsions, *Academic Press, New York,* 25, (1977).

[111] Faur, L. : Additifs et auxiliaires de fabrication de la margarinerie *Ed. Lavoisier*, 575, (1984).

[112] Jayakrichnan, A. ; Kalaiarase, K. ; Shah, D. O. : Microemulsions: Evolving technology for cosmetic applications. J Soc. Cosmet. Chem. 34, 335, (1983).

[113] Gasco .M. R.; Pattarino. F.; Voltani. l.: Behaviour of doxorubicine in O/W and W/O microemulsions in Farmaco,I.L; *edizionepratic*a. 43:1 Jan pg 3-12 , (1988).

[114] Clark, L. C.: Children's Hospital, *Inc. of Cincinnati, Ohio, US Patent 3*. 778, 381,(1973).

[115] Fletcher, P.D.I.; Howe, A.M.; Robinson, B.H.: The kinetics of solubilisate exchange between water droplets of a water-in-oil microemulsion. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1, 83, 985–1006, (1987).

[116] Mathis, G.; Leempoel, P.; Ravey, j. c.; Selve, C.; Delpuech, j.j.: A novel class of nonionic microemulsions: fluorocarbons in aqueous solutions of fluorinated poly(oxyethylene) surfactants. *J Am.Chem. Soc*. 106, 6162, (1984).

[117] Robinson, B.H.; Steytler, D.C.; Tack, R.D.: Ion reactivity in reversed-micellar systems. Kinetics of reaction between micelles containing hydrated nickel (II) and murexide containing micelles in the system aero sol OT/ water/heptane. *J. Chem. Soc., Faraday Trans*.1, 75, 481–496, (1979).

[118] Mackay, R. A.:Chemical reactions in microemulsions. *Adv. ColloidInterface Sci*. 1981, 15,131, (1979).

[119] Fendler, H.: Membrane Mimetic Chemistry, Characterization and Applications ofMicelles, Microemulsions, Monolayers, Bilayers, Vesicles, Host Guest Systems andPolyions, *Wiley Interscience Publication, New York*. (1982).

[120] Nickles, J. A.; Sukenik, C.H.: micellar perturbation of enone reduction. *Tetrahedron Lett*.41, 4211-4214. (1982).

[121] Fargues-Sakellarion, R., Rivière. M. : Réactivité chimique et photochimique dans les milieux micellaires et les microémulsions. *Lattes. A. : Nouveau Journal de Chimie*. 9(2), 95, (1985).

[122] Scamehorn, F. ; Ellington, R. T. ; Christian, S. D. ; Penney, B. W. ; Dunn, R. O. ; Bhat, S. N : Recent advances in separations techniques. *A.J.Ch.E. J.* 250(82), 48, (1987).

[123] Ismael, M.; Tondre, C.: kinetically controlled separation of nickel and Cobalt using micelle-solubilized extractant in membrane processes. *Langmuir*. 8, 1039, (1992).

[124] Hébrant, M.; François, N.,; Tondre, C.: Comparison of micellar ultrafiltration and solvent extraction for the removal of copper ions from aqueous solutions. *Colloids Surf*. 143, 77, (1998).

[125] Hoar, T. P.; Schulman, J. H.: Transparent Water-in-Oil Dispersions: the Oleopathic Hydro-Micelle. *Nature*. 152, 102–103, (1943).

[126] Schulman, J. H.; Stoeckenius, W.; Prince, L. M.: Mechanism of formation and structure of microcmulsions by electron microscopy. *J. Phys. Chem*. 63, 1677–1680, (1959).

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

[128] Winsor, P.A.: Hydrotropy, solubilisation and related emulsification processes. *Trans. Faraday Soc*. 44, 376-398, (1948).

[129] Winsor, P.A.: Solvent Properties of Amphiphilic Compounds. *Butterworth; London, UK*: (1954).

[130] Winsor, P.A.: Binary and multicomponent solutions of amphiphilic compounds. Solubilization and the formation, structure and theoretical significance of liquid crystalline solutions, *Chemical Reviews*. 68, 1, 1-40, (1968).

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

[132] Overbeek, J. T. g.; Bruyn, p. L.; Verhoecky, F.: Microemulsions, in surfactants. *London: Academic Press*. 342p, (1984).

[133] Nagarajan, R.; Ruckenstein, E.: Molecular theory of microemulsions. *Langmuir*. 16, 6400-6415, (2000).

[134] Klaus, A.; Tiddy, G.J.T.; Touraud, D.; Schramm, A.;Stűhler,G.; Drechsler, M.; Kunz, W.: Phase Behavior of an Extended Surfactant in Water and a Detailed Characterization of the Dilute and Semidilute Phases. *Langmuir*. 26, 5435-5443, (2010).

[135] El-Hadi, D.; Bezzina, M.: Improved empirical correlation for petroleum fraction composition quantitative prediction. *Fuel* .84 611-617, (2005).

[136] AFNOR. : Recueil des normes françaises, Qualité des sols, *Edit. AFNOR*, 250 p, (1994).

[137] Ahn, C.K.; Kim, Y.M.; Woo, S.H.; Park, J.M.: Selective adsorption of phenanthrene dissolved in surfactant solution using activated carbon. *Chemosphere*. 69, 1681-1688 (2007).

[138] Carroll, B.J.: The Kinetics of solubilization of nonpolar oils by nonionic surfactant solutions. *Colloid Interface Sci*. 79, 126-135 (1981).

[139] Verzaro, F.; Bourrel, M.; Chambu, C.: solubilization in microemulsions, in: surfactants in solution, mittal k l, *Bothorel p (eds) plenum press, new York*. 1137-1157, (1986).

[140] Zhao, B.; Zhu, L.; Gao, Y.: a novel solubilization of phenanthrene using winsor I microemulsion-based sodium castor oil sulphate. *j. hazard. Mater*. 119, 205-211, (2005).

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

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

[143] He, Z.; Zhang, M.; Fang, Y.; Jin, G.; Chen, J.: Extended surfactants: A well-designed spacer to improve interfacial performance through a gradual polarity transition. *Colloid Surf. A*. 450, 83-92, (2014).

[144] Baize, D. : Guide des analyses courantes en pédologie : choix, expression, *présentation, interprétation, INRA*.173 p, (1990).

[145] Guyon, E.; Hulin, J.P.; Petit L.; Mitescu, C.D.: Physical hydrodynamics, *Oxford University Press*. 505 p, (2001).

[146] Kunieda, H.;Yamagata, M.:Mixing of nonionic surfactants at water/oil interface in microemulsions.*Langmuir*. 9, 3345-3351, (1993).

[147] Kahlweit, M.; Strey, R.; Firman, P.; Haase, D.; Jen, J.; Schomacker, R.: General patterns a of the phase b ehavior of mixtures of Water,nonpolar solvents, amphiphiles, and electrolytes.*Langmuir.* 4, 499-511,(1989).

[148] Anganaei, H.; Pourabdollah, K.; Rostami, A.: Experimental improvement of nano-enhanced oil recovery using nanoemulsions. *Arab. J. Sci. Eng*. 39, 6453-6461, (2014).

[149] Borah, D.; Yadav, R.N.S.: Biodegradation of diesel, crude oil, kerosene and used engine oil by a newly isolated bacillus cereus strain DRDU1 from an automobile engine in liquid culture. *Arab. J. Sci. Eng*. 39, 5337-5345, (2014).

[150] Tantawy, H.A.; Asadov, Z.H.; Azizov, A.H.; Rahimov, R.A.; Zarbaliyeva, I.A.: Synthesis of new, ecologically safe and efficient oil slick-collecting and dispersing agents based on oleic acid and its propoxylation products. *Arab. J. Sci. Eng*. 39, 5437-5444, (2014).

[151] Park, S.K.; Bielefeldt, A.R.: Equilibrium partitioning of a non-ionic surfactant and pentachlorophenol between water and a non- aqueous phase liquid. *Wat. Res*.37, 3412-3420, (2003).

[152] Aoudia, M.; Al-Shaaili, M.M.: Solubilization of naphthalene and pyrene by sodium dodecyl (SDS) and polyoxyethylenesorbitanmonooleate (Tween 80) mixed micelles. *Colloid Surf. A.*287, 44-50, (2006).

[153] UD-Din, K.; Shafi, M.; Bhat, P.A.; Dar, A.A.: Solubilization capabilities of mixtures of cationic gemini surfactant with conventional cationic, nonionic and anionic surfactants towards polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Hazard. Mater*.167, 575-581, (2009).

[154] Edwards, D.A.; Luthy, R.G.; Liu, Z.: Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons in micellar nonionic surfactant solutions. *Environ. Sci. Technol*. 25, 127-133, (1991).

[155] Cheah, E.P.S.; Reible, D.D.; Valsaraj, K.T.; Constant, W.D.; Walsh, B.W.; Thibodeaux, L.J.: Simulation of soil washing with surfactants. *J. Hazard. Mater*. 59, 107-122, (1998).

[156] Zhao, B.; Zhu, L.; Yang, K.: Solubilization of DNAPLs by mixed surfactant: Reduction in partitioning losses of nonionic surfactant. *Chemosphere*. 62, 772-779, (2006).

[157] Healy, R. N.; Read, R. L.; Stenmark, D. G.: Multiphase Microemulsion System. *Soc. Pet. Eng. J.* 261, 147−160, (1976).

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

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

[160] Chen, S. j.; Evans, D. F.; Ninham, B. W.; Mitchell, D. J.; Blum, F. D.; Pickup, S. : Curvature as a determinant of microstructure and microemulsions. *J. Phys. Chem.* 90,842-847, (1986).

[161] Seagren, E. A.; Rittman, B. E.; Valochi, J. A. : Quantitative evaluation of flushing and biodegradation for enhancing in situ dissolution of nonaqueous-phase liquids, *Envir. Sci. and Technol*. 28(5), 833–839, (1994).

[162] Conrad, S. H.; Wilson, J. L.; Mason,W. R. ; Peplinski, W. J. : Visualisation of residual organic liquid trapped in aquifers, *Water Resources research.* 28 (2) 467-478(1992).

[163] Mayer, A.S. ; Miller, C.T. : An experimental investigation of pore-scale distributions of nonaqueous phase liquid sat residual saturation, *Transport in porous Media*. (10) 57-80, (1993).

[164] Burton, M.; Sunder, S.; Vipulanandan, C.: Effects of a cationic surfactant on acrylamide grout and grouted sand, Final Report, Department of Civil and Environmental Engineering, University of Houston, USA, May-July, 22 p,(2009).

[165] Arora, S.; Potůček, F: Modeling of displacement washing of packed bed of fibers, Braz. *J. Chem. Eng*., 26(2), 385-393(2009).

[166] Bouamrani, M. ; Il Idrissi, M. ; Rey, V. ; Hourimech, A. ; Chagdali, M. : Infiltration et fixation de l'huile d'hydrocarbure dans le sable saturé en eau, Xèmes Journées Nationales Génie Côtier-Génie Civil, 14-16 octobre, Sophia Antipolis, (2008).

[167] Yra, A. : Dispersion active en milieux poreux hétérogènes contaminés par des produits hydrocarbons, Thèse Doctorat, Université Bordeaux 1, 127 p, (2006).

[168] Leva, M.; Weintraub, M.; Grummer, M.; Pollchik, M.; Storch, H.H.: Fluid flow through packed and fluidized systems, USA Department of Interior, Bureau of mines, Bulletin 504, , 52 p , (1951).

[169] Maturi, K.; Reddy, K.R.; Cameselle, C.: Surfactant-enhanced electrokinetic remediation of mixed contamination in low permeability soil, *Separ.Sci Technol*., 44, 2385-2409, (2009).

[170] Khalladi, R.; Benhabiles, O.; Bentahar, F.; Moulai-Mostefa, N.: Surfactant remediation of diesel fuel polluted soil. j. hazard. Mater. 164, 1179-1184, (2009).

[171] Klein, R.; Grathwohl, P.; Teutsch, G.: In situ mechanical-pneumatic clean-up of contaminated low permeability soils, Groundwater Quality: Remediation and Protection Proceeding of GQ'98 Conference, Tubingen, Germany, September, 250, 1998, 401-406, (1998).

[172] Bruell, C.J.; Ryan, D.K.; Duggan, J.W.; Crawford, S.C.; Barker, C.C.: Effects of pore size on the mobilization of petroleum hydrocarbons by surfactant enhanced soil flushing, Completion Report, *University of Massachusetts Lowell*, April 15, (1997).

[173] Jain V.; Demond, A.H.: Conductivity reduction due to emulsification during surfactant enhanced-aquifer remediation: Formation of emulsion in situ.*Environ. Sci. Technol.,* 36(24), 5434-5440, (2002).

[174] Lee, D.H.; Cody, R.: Variation of soil hydraulic conductivity by anionic surfactants in soil column, *Geosci. J*., 5(4), 287-291, (2001).

[175] Neale, G.; Nader, W.: Practical significance of Brinkman's extension of Darcy's law: coupled parallel flows within a channel and bounding porous medium, *The Canadian J. Chem. Eng*. 52, 475-478, (1974).

[176] Dullien, F. A. L.: Porous Media: Fluid Transport And Pore Structure, *Academic Press New York*, (1979).

[177] Urum K.; Pekdemir T.; Çopur, M.: Surfactant treatment of crude oil contaminated soils, *J. Colloid Interface Sci*. 276, 456-464 (2004).

[178] Pekdemir T.; Copur M.; Urum, K.: Emulsification of crudeoil–water systemsusingbiosurfactants. *ProcessSafety and Environmental Protection*, 83(B1): 38–46, (2005).