REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
Université Dr. YAHIA FARES DE MEDEA



Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés et Environnement

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Option : pollution chimique et gestion environnementale

Par

- **BENYOUCEF karima**
- **TALBI abedel hakim**

THEME

Formulation et caractérisation physicochimique des microémulsions à base d'huile de vidange/saummure/tentioactifs

Encadré par :

Dr. RAHAL Soufiane

2015-2016

Remerciements

Ce travail n'aurait jamais vu le jour sans l'aide de Dieu le tout puissant qui m'a guidé dans la bonne voie et avec l'aide de personnes auxquelles je veux adresser mes sincères remerciements.

Je voudrais en premier lieu exprimer tous mes remerciements à Monsieur : RAHAL Sofiane mon promoteur pour m'avoir donné l'opportunité d'effectuer ce travail dans un domaine qui m'a toujours passionné,
Je le remercie également pour les lectures attentives qu'il a fait de ce travail aux différentes étapes de sa réalisation et aux bons conseils qu'il m'a prodigué.

Je remercie également monsieur HADIDI Nouredine chef de département pour son aide et la mise en disposition de tous les moyens,

De même mes sincères remerciements vont aussi à monsieur AZIZI Allal pour son aide et son orientation.

Mes remerciements vont également à tous mes enseignants de département génie de procédés.

Mes remerciements s'adressent aussi à tous ceux qui ont de près ou de loin participé à l'élaboration de ce document et à tous ceux qui par un simple mot ou geste m'ont aidé et encouragé tout au long de mes études, je pense à mes parents, mes sœurs, mes frères et mes proches.

Chaleureux remerciements aussi aux membres de mon jury pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail avec un regard empli d'expérience.

Enfin, je remercie tout mon entourage pour m'avoir assisté à chaque fois que j'en avais besoin. Leur présence à mes cotés est sans doute le plus beau témoignage d'amitié. Je me souviendrai toujours.

TALBI Abdelhakim



Remerciements

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

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

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

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, de près ou de loin, durant la réalisation de ce travail

BENYOUCEF karima

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

- En premier lieu à ma mère fatma et mon père bendaoud qui ont consenti beaucoup de sacrifices pour me permettre de réaliser mes objectifs .Qu'ils trouvent ici toute ma reconnaissance et ma gratitude.

- A mes frères : Mohamed Karim et Abdelaziz

- A mes sœurs : Amina, Soumeya, Sara et Hadjer

- A tous mes amis de Hassi- Messaoud, de Ouargla,de Bejaia et de Médéa : Ramy.B, Hadjer.G, Nadjib.M, amina.I , Hillal.B, Abdo azizi, yasmina.F

-A tous mes camarades de promo génie de procédés environnement Master 2015/2016 de Médéa.

- A tous mes enseignants du primaire jusqu'à l'université

TALBI Abdelhakim

Dédicaces

Je tiens à faire une dédicace exceptionnelle pour une personne qui m'est très chère, ma mère. Tu m'as tellement donné, je n'ai pas assez de mots pour t'exprimer ma reconnaissance et ma plus profonde tendresse.

Je dédie aussi ***A*** *mes chers frères* ***A*** *mes chères sœurs* ***A*** *mes amis*

A tous mes camarades de promo génie de procédés environnement Master 2015/2016 de Médéa.

BENYOUCEF KARIMA

ملخص:

الهدف من هذه الدراسة صياغة المقارنة والمستحلبات المجهرية بناء على خليط محلول ملحي لنسبة مختلفة من الملح / زيت السيارات / السطحي أنيوني و(بنتانول -1 اوبوتانول2- اوبربانول) مساعد السطحي المستخدمة هو ، دوديكيل بنزين سولفيت الصوديومSDBS تم إنشاء مخططات المرحلة شبه الثلاثي لرصد وتحديد مناطق وجود الخواص المستحلبات المجهرية . سلوك المستحلبات المجهرية تمت دراسة منهجية عن طريق التغيرفي تراكيز الملح و الكحول، مع قياس الناقلية. ولذلك، فإن التحول التدريجي من الزيت -في للماء (W I) في الثنائى المستمر W III) (لمعكوس المستحلبات المجهرية يحدث في الماء في الزيت (W II) خلال الزيادة في جزء من الملح. ونتائج يعطي المستحلبات المجهرية في وجود كميات صغيرة من الملح تتراوح 0.5-8٪ بإضافة 6٪ SDBs. . وتشير القياسات الموصلية زيادة في التوصيل منI W، أي بزيادة طفيفة في W III وانخفاض في W II.

Résumé

L'objectif de cette étude est la formulation et la comparaison des propriétés de microémulsions à base d'un mélange saumure à différents pourcentages de sel/huile de vidange/tensioactif anionique/cotensioactif (pentanol-1ou butanol-2 ou propanol). Le tensioactif utilisé est le dodécylbenzènesulfonate de sodium (SDBS). Des diagrammes de phase pseudo-ternaires ont été établis afin de contrôler et identifier les régions d'existence des microémulsions isotropes. Le comportement des microémulsions a été systématiquement étudié par la variation de la salinité et variation d'alcool et enfin etude de la conductivité afin de trouve les conditions optimaux ainsi(formulation et caracterisation) . Par conséquent, une transformation progressive de type huile-dans-eau (W I) à bicontinue (W III) vers des microémulsions inverses eau-dans-huile (W II) se produit lors de l'augmentation de la fraction de sel. Des microémulsions ont été obtenues en présence de petites quantités de sel variant entre 0.5 à 8 % par apport de 6 % pour et le SDBS.

Mots clés : Microémulsion, SDBS, Solubilisation, diagramme pseudo-ternaire.

Abstract

The objective of this study is the formulation and comparison of microemulsion properties based on a mixture brine different percentages of salt / oil drain / anionic surfactant / co-surfactant (pentanol-1 or 2-butanol or propanol). The surfactant used is sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS). Pseudo-ternary phase diagrams have been established to monitor and identify regions of existence of isotropic microemulsion. The behavior of microemulsions has been systematically studied by varying the salinity and variation in alcohol and finally study of conductivity in order to find the optimal conditions and (formulation and characterization). Therefore, a progressive transformation of oil-in-water type (W I) to bicontinuous (W III) to inverse microemulsions water-in-oil (W II) occurs during the increase in the salt fraction. Microemulsions were obtained in the presence of small amounts of salt ranging from 0.5 to 8% by addition of 6% and the SDBS.

Keywords: microemulsion, SDBS, solubilization, pseudo-ternary diagram.

Sommaire

Résume……...

Sommaire…….....

Introduction générale……... 1

CHAPITRE I .Pollution de l'environnement

I.1.Introduction……. 5

I.2.Pollution de l'environnement par les hydrocarbures…….. 5

I.2.1.Types de polluants …….. 5

I.3.Pollution des sols par les hydrocarbures…….. 6

- **I.3.1.Le sol …… 6**
- **I.3.2.Migration des hydrocarbures dans les sols……... 6**
- **I.3.3.Mécanismes de piégeage ……. 7**
- **I.3.4.Paramètres influençant la migration des hydrocarbures ……... 8**
- **I.3.5.Problématiques de pollution des sols par les hydrocarbures …. 9**

I.4.Méthodes de traitement de la pollution ……... 10

- **I.4.1.Traitement par inertage (stabilisation/solidification) …….. 11**
- **I.4.2.Traitement thermique …… 12**
- **I.4.3.Traitement biologique ……..... 13**
- **I.4.4.Traitement physico-chimique …… 14**
  - ❖ **I.4.4.1.Les procédés chimiques ……. 14**
  - ❖ **I.4.4.2.Oxydation chimique ……... 15**
  - ❖ **I.4.4.3.Lavage des sols in-situ …… 16**

CHAPITRE II. Les tensioactifs

II.1.Introduction …….. 20

II.2. Définitions……. 20

II.3.Domaines d'application des tensioactifs …… 20

II.4. Structure …….. 21

II.5. Classification des tensioactifs ……. 21

- **II.5.1.Les tensioactifs anioniques ……... 22**
- **II.5.3.Les tensioactifs zwittérioniques ……... 22**
- **II.5.4.Les tensioactifs non ioniques……. 23**

II.6.Propriétés des tensioactifs ……... 24

- **II.6.1.Adsorption aux interfaces …… 24**
- **II.6.2.Elasticité …… 24**

- **II.6.3.Déformation du film interfacial …….. 24**
- **II.6.4.Auto-association des monomères ……. 24**

II.7.Autres propriétés des tensioactifs ……... 24

II.7.1.Détergents …….. 25

II.7.2.Agents de solubilisation …… 25

- **II.7.2.1. Point de Krafft …….. 25**
- **II.7.2.2. Point de trouble ……. 26**

II.7.3.Agents moussant …… 27

II.7.4.Agents mouillants …….. 27

II.7.5.Agents dispersants …… 27

II.7.6. Agents émulsifiants……... 28

II.8. Caractéristiques des agents tensioactifs …… 28

- **II.8.1.La tension superficielle ……. 28**
- **II.8.2.Concentration micellaire critique (CMC) ……... 28**
- **II.8.3. Propriétés tensioactives des copolymères amphiphiles ……. 30**

II.9.Toxicité …….. 30

Chapitre III. Les microémulsions 32

III. Généralité ……... 32

III.1.les microémulsions …….. 33

- **III.1.1.Les miniémulsions ……..... 33**
- **III.1.2.Les Macroémulsions …… 34**
- **III.1.3.Les microémulsions ……. 34**
- **III.1.4.Les différents types de microémulsions…….. 35**
- **III.1.5.Prévision du type de microémulsion stabilisée en fonction de la nature du tensioactif 36**

III.2.Propriétés des microémulsions……..…. 37

- **III.2.1. Aspect…….. 37**
- **III.2.2. Effet Tyndall…… 37**
- **III.2.3. Conductivité électrique …….. 37**
- **III.2.4. Percolation …….. 37**
- **III.2.5 Viscosité……. 37**
- **III.2.6. Fluidité ……. 38**
- **III.2.7. Dilution …… 38**

- **III.2.8.Caractéristiques des microémulsions ……. 38**

III.3Paramètres influençant sur la formation et la stabilité des microémulsions 39

- **III.3.1. Influence de la concentration en tensioactif ……. 39**
- **III.3.2. Influence de la salinité …… 39**
- **III.3.3. influence des composés organiques ……..... 39**
- **III.3.4. Rôle et influence du cotensioactif …….. 39**
- **III.3.5. Pénétration à l'interface ……. 40**

III.4. Technique de caractérisation des microémulsions ……. 40

III.5. Travaux réalisés dans le domaine de la microémulsion ……. 41

III.6. Techniques de tracé des diagrammes ……... 42

Chapitre IV. Matériels et méthodes 44

IV.1. Produits et matériels……... 44

- **IV.1.1. Produit utilisés…….. 47**

IV.2. Formulations des microémulsions ……..... 47

IV.3. diagramme de phases pseudo ternaire…….. 47

- **IV.4.1. Mesure conductivité……. 47**

Chapitre V. Résultats et discussions 49

V.1.Aspect visuel …….. 49

- **V.1.1.Influence de la salinité ……... 49**
- **V.1.2. Influence du cotensioactif (alcool) ……... 53**

V.2. caractéristique des diagrammes pseudo-terniaire……. 54

V.3. Paramètres de solubilisation…… 57

V.4. volumes de phase relative (VPR)……. 60

V.4.1. Effet de la salinité …….. 60

V.4.2. Effet de la teneur en eau…… 61

V.5. Conductivité de microémulsion. ……..... 63

conclusion générale …….. 64

Liste des Abréviations

BRGM Bureau de recherche géologique et minière

BTEX Benzènes, toluènes, éthylbenzènes et xylènes

CTA Co_tensioactif

COV Composés organiques volatils

HAP Hydrocarbures aromatiques polycycliques

HP Hydrocarbures pétroliers

NAPL Non Aqueous Phase Liquid (Liquide non aqueux)

SDBS Dodécylbenzènesulfonate de sodium

TA Tensioactif

Listes des figures

Figure I.1 Piégeage des hydrocarbures dans un milieu poreux…….. **07**

Figure I.2: Principe de désorption thermique ex-situ…….. **13**

Figure I.3: Système de traitement par oxydation chimique ex situ…… **15**

Figure I.4: Procédé de traitement des sols par lavage ex-situ (tiré de Colomban et autres, 2010)…… **17**

Figure II.1. Représentation schématique d'un tensioactif……... **20**

Figure. II.2. Exemple de tensioactif anionique : le dodécylsulfate de sodium (SDS)……... **22**

Figure. II.3. Exemples de tensioactifs cationiques : le HTAB et le HPCl…. **22**

Figure. II.4. Exemples de tensioactifs amphotères ou zwitterioniques…….. **23**

Figure II.5. Exemple de polyoxyéthylène POE…… **23**

Figure. II.6. Variation des propriétés physiques en fonction de la concentration en tensioactif autour de la CMC…… **29**

Figure. II.7. Courbe de la tension de surface en fonction de la concentration de tensioactifs en solution……. **29**

Figure II.8. Différents types d'agrégats formés par le monomère selon la valeur du paramètre d'empilement P…….. **30**

Figure III.1: Représentation schématique des systèmes de microémulsion Winsor I, Winsor III et Winsor II. Le jaune représente le solvant organique et le blanc l'eau…… **35**

Figure III.2. Représentation d'un diagramme de phase ternaire E : eau H : Huile T : tensioactif…….. **43**

Figure V.1. Formulations des microémulsions en présences de SDBS à différentes teneurs en sel. À quantité de SDBS 64%E 36%H……. **49**

Figure V.2. Formulations des microémulsions en présences de SDBS à différentes teneurs en sel. À quantité de SDBS 58%E 42%H……. **50**

Figure V.3. Formulations des microémulsions en présences de SDBS à différentes teneurs en sel. À quantité de SDBS 50%E 50%H……. **50**

Figure V.4. Formulations des microémulsions en présences de SDBS à différentes teneurs en sel. À quantité de SDBS 29%E 71%H……. **51**

Figure V.5. Formulations des microémulsions en présences de SDBS à différentes teneurs en sel SDBS 16%E 84%H…… **51**

Figure V.6. Structure des microémulsions
(A) huile dans l'eau, (B) bi-continue, (C) eau dans l'huile..... **52**

Figure V.7. Formulations des microémulsions en présences de SDBS à différentes volumes du Butanol (0.5-1ml-1.5ml-2ml-3ml-4ml-4.5ml) pour une salinité 4%)..... **53**

Figure V.8. Formulations des microémulsions en présences de SDBS à différentes volumes du Butanol (0.5-1ml-1.5ml-2ml-3ml-4ml-4.5ml) pour une salinité; 2%)…….. **53**

Figure V.9. Formulations des microémulsions en présences de SDBS à différentes volumes du Butanol (1ml-1.5ml-2ml-3ml-4ml-4.5ml) pour une salinité 1%..... **54**

Figure V.10 Formulations des microémulsions en présences de SDBS à différentes Propanol (1ml-1.5ml-2ml-3ml-4ml-4.5ml) pour une salinité1%..... 54

Figure V.11: Diagrammes pseudo-ternaires obtenus avec SDBS à différents concentration de sel et en présence de A : pentanol ; B : butanol ; C : propanol….. 57

Figure V.12 Variation de paramètre de solubilisation en fonction de salinité en présence SDBS a différente teneur en eau…….. **60**

Figure V.13. Variation de VPR en fonction de la salinité en présence de SDBS à différentes teneurs en eau : A1 37.5% d'eau, A2 50 % d'eau, A3 60 % d'eau…… **63**

Figue V.14: Variation de la conductivité électrique en fonction de la salinité en présence de SDBS……... **63**

Figue V.15: Variation de la conductivité électrique en fonction du volume de butanol en présence ……. **64**

Liste des tableaux

Tableau1.1: Traitements chimiques, application, performance et paramètres de suivi……. **19**

Tableau II.1 Les différents types de tensioactifs……. **21**

Tableau II.2 : résume les différentes classes de tensioactifs…… **23**

Tableau IV.1. Fiche dodécylebenzènesulfate de sodium (SDBS) …… **44**

Tableau IV.2. Caractéristiques physiques du butanol-1 et butanol-2…….. **45**

Tableau IV.3. Caractéristiques physiques pentanol-1……. **46**

Tableau IV.4. Caractéristiques physiques propanol-1…….. **46**

Tableau IV.5. Viscosité d'huile de vidange…….. **46**

INTRODUCTION

Introduction générale

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

Ses sols contaminés par les hydro carbures présentent intérêt lors d'un contact direct avec l'homme ou lors de leur transfert dans la chaîne alimentaire par le phénomène de bioaccumulation.

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

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

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

Ces produits sont introduits dans l'environnement à partir de la combustion incomplète de combustibles fossiles, d'éventuels accidents dans les procédés d'exploitation ou à partir des procédés naturels de transfert et de transformation du carbone . En plus des effets toxiques, mutagènes et cancérigènes des HAP, on note de sérieux problèmes

concernant leur oxydation, leur bioaccumulation et leur adsorption dans le sol. Les produits tensioactifs sont généralement toxiques, surtout pour le milieu aquatique, et entraînent des effets néfastes à long terme sur l'environnement. Ils sont nocifs en cas d'ingestion. Ce sont des composés potentiellement bio-accumulables. L'expo sition répétée peut provoquer des dessèchements ou gerçures de la peau. Une exposition prolongée peut entraîner des problèmes de santé (respiratoires, digestifs, dermiques). L'inhalation des vapeurs peut provoquer somnolence et vertiges. [1]

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

Au cours des dernières années plusieurs grandes études ont été menées afin de quantifier les dommages causés par la pollution. Le projet ExternE (« External Costs of Energy ») de la Commission Européenne, constitue l'étude de la plus grande envergure, à laquelle participent plusieurs dizaines d'experts de tous les pays de l'Union Européenne (UE). [1]

L'objectif de ce travail est la formulation et la caractérisation des microémulsions à base d'un mélange de l'huile de vidange, saumure à différents pourcentages de sel /tensioactif/cotensioactif (pentanol-1 ou butanol) afin de trouver des systèmes stable candidat à la remédiation environnementale. Le tensioactif utilisé est le dodécylbenzènesulfonate de sodium (SDBS). Des diagrammes de phase pseudo-ternaires sont établis afin de contrôler et identifier les régions d'existence des microémulsions.

Ce mémoire est construit de la manière suivante :

- Dans le premier, deuxième et troisième chapitre, on rappelle quelques généralités sur la pollution par les hydrocarbures, les tensioactifs, et les microémulsions et leurs applications dans différentes domaines.
- Dans le quatrième chapitre, on présente la partie expérimentale qui s'articulera sur :

- La formulation des microémulsions et l'établissement des diagrammes de phase.
- La caractérisation des microémulsions.

- Dans le cinquième chapitre, on expose l'essentiel des résultats expérimentaux obtenus suivis par des interprétations.

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

CHAPITRE I

Pollution de l'environnement

I.1.Introduction :

Le problème de la pollution de l'environnement reste toujours d'actualité car de nombreuses activités industrielles continuent à générer des polluants divers, notamment des substances organiques et des métaux lourds, susceptibles de créer des nuisances importantes. Face à des réglementations de plus en plus restrictives, les industries doivent obligatoirement traiter leurs effluents avant de les réintroduire dans le milieu naturel : pour cela diverses techniques classiques de purification sont utilisées. Néanmoins, à l'heure actuelle, le développement de technologies propres est de plus en plus souhaité afin de préserver l'environnement. C'est dans cet esprit que notre Laboratoire s'est fixé comme objectif de développer une technique de dépollution (Noguera).

I.2.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.2.1.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.3.Pollution des sols par les hydrocarbures :

I.3.1.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.3.2.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.3.3.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.1**).

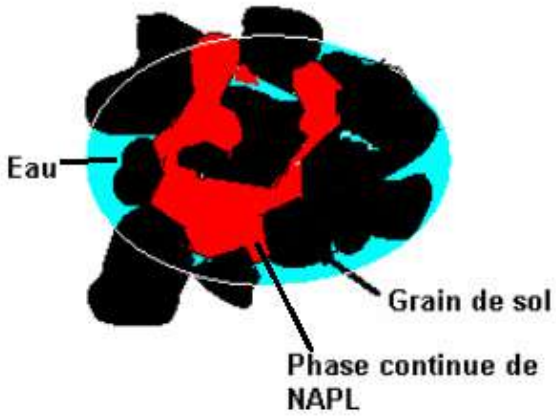


Figure I.1 Piégeage des hydrocarbures dans un milieu poreux

Les contaminants piégés dans le milieu (**Figure I.1**) 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).

$C_A = \frac{\mu * v}{\sigma_{ow}}$	(I.1)
$B_O = \frac{\Delta\rho * g * d_p^2}{\sigma_{ow}}$	(I.2)

(σ_{ow}) : Est la tension interraciale 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 interraciale. 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 interraciale, l'augmentation de la perméabilité et une différence de densité (direction de l'écoulement contraire à gravité) rendent possible la mobilisation du contaminant.

I.3.4.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.3.5.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.4.Méthodes de traitement de la pollution :

Dans le domaine de l'exploitation pétrolière, une panoplie de produits chimiques est employée dans la formulation des boues de forage. Ces composés de natures différentes et dont la toxicité et la biodégradabilité sont des paramètres mal définis, sont cependant déversés dans la nature. En plus de s hydrocarbures (HC, tels que le gazole)

constituant majeur des boues à base d'huile, on note les déversements accidentels du pétrole, ainsi que d'une variété d'autres produits et additifs spéciaux (tensioactifs, polymères,..) qui peuvent exister sur les sites de forage. Ces rejets sont généralement stockés dans des endroits appelés 'bourbiers'.

La problématique soulevée se concentre autour du bourbier et de son impact sur l'environnement. En effet, le déversement et le dégagement de certains produits (solides ou liquides) dans le bourbier peuvent entraîner un changement des propriétés physico -chimiques des compartiments naturels, entraînant une altération des propriétés de ces milieux en diminuant leurs capacités d'aération (Atlas, 1984 ; Scriban, 1999), et induisant des effets portant atteinte à la santé de l'homme, de façon directe ou indirecte, et à l'environnement de manière globale.

Face à cette situation, plusieurs techniques de traitement sont recommandées, mais chacune d'elles a été critiquée à cause de son coût ou de son efficacité. Un effort doit être entrepris pour le choix de traitements adéquats en parallèle à l'évolution des technologies utilisées pour la réduction des solides et de la teneur en HC dans les cuttings au cours du forage.

La description détaillée de nombreuses méthodes, utilisées pour le traitement des rejets des fluides de forage, est facilement accessible (Drilling Waste Management Information System website, 2004). Citons :

- la réduction du volume des déchets de forage ou des impacts des rejets grâce à des techniques spéciales (forage directionnel, faible diamètre du trou, utilisation de faibles quantités de fluide) ou à l'utilisation de fluides et d'additifs à faible impact environnemental
- le recyclage de la boue par épandage sur les routes, la réutilisation des cuttings dans la construction, dans l'assèchement des marais ou même leur utilisation comme combustible (cuttings contaminés par l'huile),
- le traitement sur site (fosse, décharge), l'épandage sur le sol ("landfarming", "landspreading"),les traitements biologiques (compostage, bioréacteurs, vermiculture), la décharge dans l'océan, le transfert du site vers des installations industrielle s, l'injection des boues dans des cavités contenant du sel ou le traitement thermique (incinération, désorption par voie thermique).

Pour les Compagnies pétrolières, le plus grand problème est celui du coût induit par la protection de l'environnement, évidemment défavorable à la compétitivité, d'où la

recherche de solutions effectives à faible coût. Actuellement, le traitement des rejets comprend :

- des procédés physiques et chimiques: élimination de la phase huileuse libre, désorption thermique, excavation et incorporation dans des revêtements et remblais, injection profonde dans les puits, déshydratation, incinération, neutralisation, solidification et stabilisation.
- des procédés biologiques: revêtement, biopiles, compostage, phytoremédiation et bioréacteurs.

I.4.1.Traitement par inertage (stabilisation/solidification) :

La stabilisation/solidification est couramment appliquée au traitement des rejets avec une bonne efficacité. Ce processus de stabilisation (ou d'inertage) des résidus pétroliers est dé fini comme la fixation des contaminants par un liant hydraulique, tout en respectant les critères physico-chimiques, hydrauliques et mécaniques du milieu. La solidification des déchets consiste en l'élaboration d'une masse solide ayant une intégrité structurale suffisante pour permettre le transport ou le stockage sans recourir à un contenant. On peut par exemple utiliser de l'argile, du béton ou des cendres. Cette technique transforme un produit liquide ou semi -liquide, susceptible de se répandre, en un solide plus sûr et plus pratique pour le transport et le stockage. La nature et le type de composés utilisés dépendent des contraintes techniques, environnementales et économiques. Les systèmes industriels les plus utilisés sont basés sur l'utilisation de la chaux, du ciment, de silicates, d'argiles, de pouzzolane ou de matériaux thermoplastiques qui isolent et immobilisent les contaminants dans le matériau.

Le but est d'améliorer les caractéristiques physiques pour la manipulation des déchets, de réduire la surface effective pour le transfert des substances polluantes hors du déchet, de restreindre le déplacement des fluides à travers le volume de déchets et de réduire la solubilité des contaminants fixés dans la matrice. Toutefois, il est à noter que l'utilisation de la solidification consiste en un transfert et une réduction de la pollution et non en son élimination sur les chantiers algériens, il existe des procédés durant le forage, "on line", et après forage, "off line", mais le principe reste le même. Le procédé de stabilisation commence par la réduction et la récupération de l'huile libre dans les boues pour diminuer le temps de traitement, réduire le volume à traiter et par là même la consommation de produits et les coûts. [1]

I.4.2.Traitement thermique :

Afin de répondre aux normes environnementales, ce type de traitement a été introduit en Algérie malgré son coût trois fois plus élevé que celui de l'inertage. Il s'agit d'un processus utilisant une source de chaleur qui sépare les hydrocarbures de l'eau contenue dans les déblais de forage et le sol contaminé. Ce type de traitement présent l'avantage de fournir une huile résiduelle dont la teneur dans le solide est inférieur à 1mg/kg de déblais. De plus, l'huile ainsi récupérée peut être réutilisée. Cependant, plusieurs travaux ont montré la possibilité de diffusion dans l'air et d'accumulation des métaux lourds après combustion. Ces métaux lourds peuvent être initialement présents dans les solides des formations forées (U.S.EPA.1980;Leuterman et al.1988.Candler et al.1992). Les métaux lourds représentent un danger pour la santé humaine lorsqu'ils se trouvent dans l'atmosphère ou à l'état d'éléments traces dans la croûte terrestre. Ils s'accumulen t dans les milieux, entrent dans la chaîne alimentaire par l'eau ou les sols et atteignent l'homme par ingestion. Le Centre International de la Recherche sur le Cancer répertorie l'arsenic, le cadmium et le nickel comme composés à propriétés cancérigènes, et le plomb parmi les composés à propriétés potentiellement cancérigènes.[1]

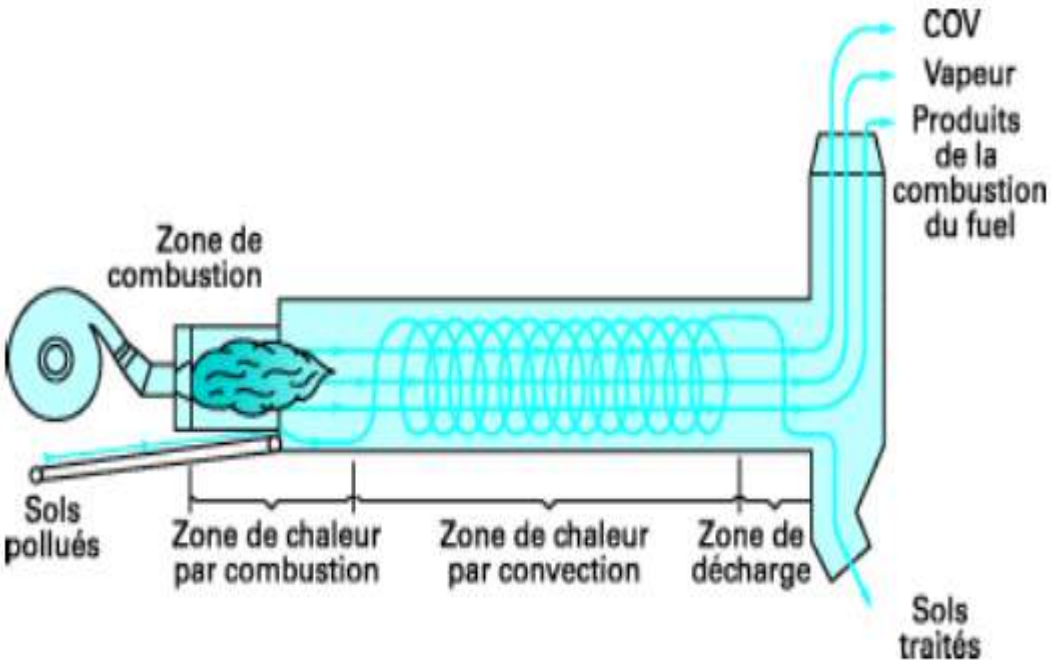


Figure I.2: Principe de désorption thermique ex-situ [2]

I.4.3.Traitement biologique :

Dans un environnement favorable, tous les composés organiques sont dégradables le traitement biologique repose sur le principe de la dégradation d'un hydrocarbure brut par des micro-organismes. Ceux-ci sont capables de dégrader certains constituants des pétroles, mais les taux de décomposition dans les écosystèmes naturels sont encore très mal connus.

Ces dernières années, la recherche de micro-organismes utilisant des hydrocarbures s'est considérablement amplifiée avec plus ou moins de succès. Le traitement biologique offre une bonne combinaison entre les aspects économiques et la protection de l'environnement. Ce traitement aide à la réduction du coût global du forage. Il englobe le traitement par les micro -organismes in situ ou ex situ, la phytoremédiation et le traitement en bioréacteur. La phytoremédiation consiste en l'emploi de plantes pour le traitement des sols contaminés par les métaux lourds et les hydrocarbures. Cette technique présente beaucoup d'avantages, à savoir le faible coût de traitement et la faible production de déchets et d'effluents, mais a l'inconvénient du risque de contamination de la chaîne alimentaire en plus de la longue durée du traitement (plusieurs mois, voire, dans certain cas, plusieurs années).

La bioremédiation des sols pollués par les hydrocarbures reste un moyen très efficace. C'est un procédé destructif qui évite donc le transfert de pollution et se situe parmi les traitements les plus rentables. Il n'est applicable que pour les composés biodégradables, non inhibiteurs et non toxiques, car certains métabolites peuvent êtres plus dangereux (pour l'homme et les microorganismes) et parfois plus stables que le contaminant de départ.

Le traitement biologique par les micro -organismes s'attache à favoriser et à stimuler les processus de biodégradation qui interviennent déjà naturellement dans les sols et aquifères, sans intervention humaine (atténuation naturelle) pour réduire les teneurs en contaminants ainsi que leurs toxicités. Cette stimulation va consister à fournir au milieu, et plus spécifiquement aux microorganismes présents, les éléments facilitant la biodégradation, l'oxygène essentiellement puisque, dans la majeure partie des cas, la biodégradation est aérobie, et les nutriments minéraux, azote et phosphore, apportés sous forme de sels en solution lorsque ceux -ci sont en trop faibles quantités (Scriban, 1999). Le tableau I.5 regroupe les différentes techniques de traitement biologique. [34]

I.4.4.Traitement physico-chimique :

Les techniques de traitement physico-chimique sont en plein développement dans les pays du nord de l'Europe, en raison de leur caractère très économique, tout en permettant d'atteindre des concentrations résiduelles tolérables pour la santé publique et pour l'environnement.

Ce type de traitement a été développé au travers d'applications de techniques de traitement de minerais.

L'équipe utilisée est communément rencontré dans un grand nombre de procédés de l'industrie minière comme lavage de sable et gravier, lavage de charbon, la séparation de minerai et l'extraction hydro métallurgique.

Le traitement physico-chimique est adapté à l'assainissement des sols contaminés par les contaminants organiques et/ou inorganiques.il est réalisé de façon récente en France, le plus souvent ex-intu, dans des centres spécialisés.

Les traitements physico-chimiques sont : venting, lavage des sols, stripping, malaxage, géo membrane, détournement hydraulique… [34]

I.4.4.1.Les procédés chimiques :

Dans le cadre de cet essai, deux technologies chimiques seront présentées, soit l'oxydation chimique et le lavage des sols in-situ. L'extraction chimique et la réduction chimique sont également des technologies chimiques existantes, mais leur niveau d'efficacité à ce jour ainsi que les frais y étant associés ne sont pas compétitifs pour le moment. Alors qu'au Québec l'oxydation chimique est beaucoup plus répandue que le lavage des sols, cette dernière technologie a tout de même fait ses preuves au niveau de sa grande efficacité de traitement. [34] Un résumé de ces deux technologies est présenté au **(Tableau1.1)**

I.4.4.2.Oxydation chimique :

La technique d'oxydation chimique est largement répandue dans les pays industrialisés. Cette technique consiste en une dégradation des contaminants en contact avec des réactifs oxydants injectés dans la zone de sols contaminés (in-situ) ou mélangés dans un conteneur adapté (ex-situ) .L'oxydation chimique in-situ consiste à injecter sous pression un produit oxydant (ozone, peroxyde, etc.) à l'intérieur de la matrice des sols contaminés, que la zone soit saturée ou non. Les polluants peuvent être totalement dégradés (minéralisation) ou partiellement (sous-produits plus biodégradables). Ce traitement chimique permet de

générer des réactions dans la zone contaminée de façon à modifier les produits toxiques en produits qui ne nuisent pas à l'environnement.

La **Figure I.3** présente le système de traitement par oxydation chimique ex-situ exclusif à la compagnie québécoise Tec sol Inc. [2]



Figure I.3: Système de traitement par oxydation chimique ex-situ [2]

Le procédé d'oxydation chimique permet de traiter pratiquement tous les contaminants organiques tels les Benzènes, Toluènes, Éthylbenzènes, Xylènes (BTEX), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les hydrocarbures pétroliers C_{10}-C_{50}, les solvants chlorés, les PBC, les phénols, etc. L'efficacité de ce traitement peut atteindre 95%.

Si la réaction d'oxydation est complète (minéralisation totale), il n'y a aucun sous-produit. Si l'oxydation n'est pas totale, la réaction chimique effectuée dans le sol crée des sous-produits plus biodégradables que les polluants initiaux, soit principalement du bioxyde de carbone (CO_2), lequel est capté par le sol, ainsi que l'eau (H_20). Ces sous-produits ne sont pas nuisibles pour l'environnement et n'entrainent donc aucune répercussion nocive. Il est rare que les sous-produits générés soient plus toxiques que les polluants initiaux, mais cela peut parfois arriver. Dans ce cas particulier, la création de

chlorure de vinyle, par exemple, peut se former. Le succès d'une réhabilitation avec le procédé d'oxydation chimique repose sur la profondeur de la caractérisation, sur le choix du type d'oxydant, sur la compréhension des caractéristiques géologiques et hydrogéologiques du secteur, ainsi que sur la disposition stratégique des puits d'injection. Dans le meilleur de cas, le taux de réussite est très positif. « L'oxydation chimique in-situ a émergé comme une technologie viable pour la remédiassions de sites contaminés aux hydrocarbures. L'application prospère de ce traitement exige toutefois des connaissances poussées sur le processus d'oxydation ainsi que sur la stabilité et la réactivité des oxydants durant l'injection dans les sols. » [2]

I.4.4.3.Lavage des sols in-situ :

Le traitement des sols avec un solvant consiste, en d'autres mots, à laver les sols. Les contaminants adsorbés sur les sols s'accrochent aux solvants ou à l'eau, dépendamment du type de lavage, permettant aux sols d'être réutilisés sur le site. Cette méthode de traitement n'est pas couramment employée. Ce procédé ne s'applique pas de façon in-situ. Le lavage à l'eau nécessite préalablement un tri granulométrique, permettant de séparer les particules fines des particules grossières. Les particules fines sont ensuite acheminées vers une phase aqueuse (ou autre solution de traitement privilégiée). Lorsque les contaminants adsorbés aux sols en sont séparés, la solution aqueuse est ensuite traitée. Pour augmenter l'efficacité du traitement à l'eau, des agents chelatants et surfactants sont ajoutés à la solution liquide, de même que des acides et des bases, de l'eau chaude et de la vapeur. La **Figure I.4** présente le procédé de traitement par lavage ex-situ. [32]

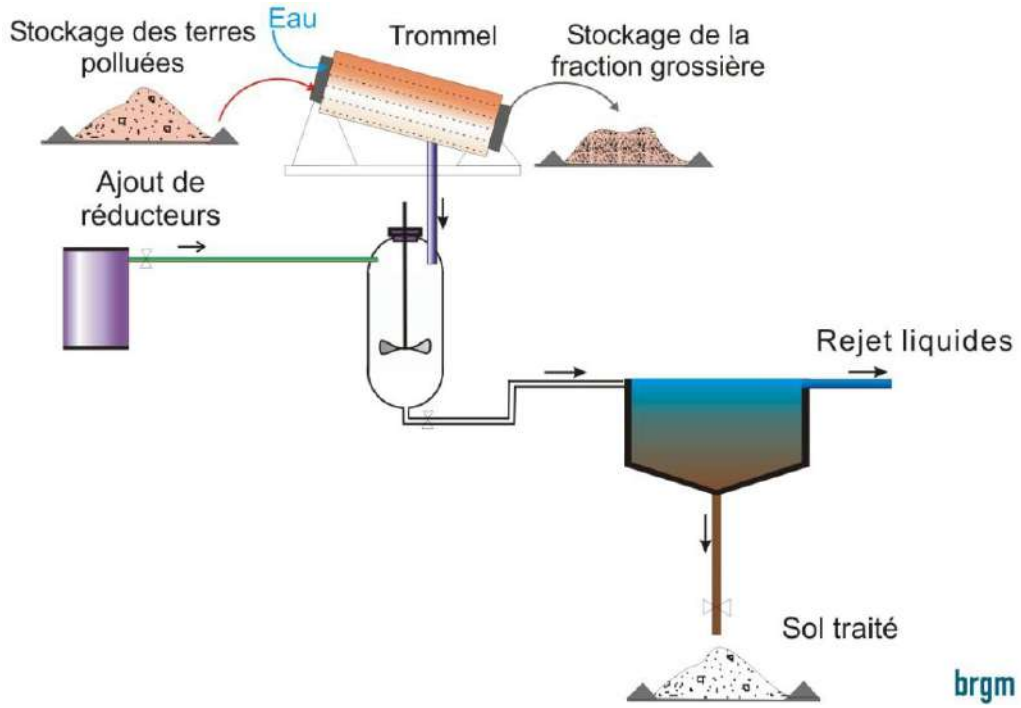


Figure I.4: Procédé de traitement des sols par lavage ex-situ [2]

Une étude réalisée par Kyung-Hee Shin et Kyoung-Woong Kim a démontré que l'utilisation de surfactants biologiques pour le processus de décontamination par lavage (soil fluching) permet non seulement d'atteindre les résultats, mais également d'être respectueux pour l'environnement. La technique d'extraction par solvant est principalement efficace sur les contaminants suivants : hydrocarbures pétroliers, COV, pesticides, HAP, Biphényles polychlorés (BPC), dioxines et furanes, métaux/métalloïdes et radionucléides. Certains de ces contaminants, tels les métaux et les HAP, sont peu dégradables. Le choix de cette technologie peut ainsi s'avérer être une option intéressante, puisque peu d'autres procédés sont efficaces pour ce genre de contaminants. Ce procédé nécessite une quantité importante d'eau, laquelle doit être traitée par la suite ou disposée comme déchet dangereux. Des émissions atmosphériques importantes sont également susceptibles de contaminer l'environnement. Enfin, les équipements nécessaires pour ce procédé produisent du bruit, ce qui peut causer des nuisances sonores pour les gens avoisinants. Les sols après traitement ont un important taux d'humidité, ce qui peut être problématique au niveau de la revalorisation de ces sols. L'odeur dégagée de ces boues nécessite souvent des 24 mesures de gestion spécifiques.

Des unités de déshydratation peuvent être procurées, mais à des coûts élevés. Dans les conditions idéales, le traitement des sols contaminé par extraction avec solvants peut

atteindre une efficacité de l'ordre de 95 %. Cette technologie éprouvée permet de traiter des quantités importantes de polluants, et ce, sur des sols de granulométrie variée. Dans certains cas, cette technologie permet de réduire la quantité de sols à traiter, pour ainsi réduire les frais de traitement secondaire ou de transport. Lors du tri granulométrique, les fractions grossières des sols non polluées peuvent parfois être utilisées sur le site où l'excavation a été réalisée de manière à réduire les frais associés au remblayage. Ce procédé est l'un des seuls disponibles pour le traitement des métaux. Il peut également s'avérer plus économique que l'incinération dans certaines situations. Toutefois, ce procédé présente quelques inconvénients non négligeables. Tout d'abord, l'encombrement de l'équipement nécessaire ainsi que le bruit produit par ce dernier ne sont pas optimaux. De plus, cette technologie ne permet pas de détruire les contaminants : ils ne sont que transférés dans l'eau. Il convient donc mieux en phase de prétraitement. Pour des quantités limitées, ce procédé n'est pas concurrentiel économiquement. [2]

	Application	Contamination ciblés	Produits dérivés et répercussions	Performance et limitations	Paramètres de suivi
Oxydation chimique	L'oxydation chimique consiste à injecter sous pression un produit (ozone, peroxyde) à l'intérieur de la matrice des sols contaminés Les polluants peuvent être totalement dégradés (minéralisation) ou partiellement (sous-produits plus biodégradables)	Organiques (HAP, HAM, hydrocarbures pétroliers (HP) C_{10}-C_{50}, etc.)	CO_2 et eau (H_2O) captés dans le sol Pas de sous-produits nuisibles pour l'environnement	L'ajout de catalyseur peut favoriser la réaction d'oxydation de la contamination Dans un sol argileux, pratiquement impossible à appliquer ce traitement	La profondeur de forage, la profondeur d'injection de l'oxydant, le dosage de l'oxydant : débit et pression, la piézométrie, la qualité des eaux souterraines en amont, en aval et au droit de la source de pollution, les paramètres pH, O_2, température, conductivité, les concentrations en polluants, etc.
Lavage in-situ	Extraire les hydrocarbures en les transférant dans une phase aqueuse ou dans un solvant organique	Hydrocarbures pétroliers, COV, pesticides, HAP, BPC, dioxines et furanes, métaux/métalloïdes et radionucléides	Eau contaminée, émissions atmosphériques importantes, bruit	Efficacité seulement dans le cas de solides grossiers peu adsorbants Ajout de tensioactifs favorise le traitement	La consommation et le dosage des réactifs, la consommation en eau, le bruit, la granulométrie, le taux d'humidité et les concentrations en polluants en entrée et en sortie, la consommation électrique, la consommation en air, les poussières, etc.

Tableau1.1: Traitements chimiques, application, performance et paramètres de suivi. [2].

CHAPITRE II

Les tensioactifs

II.1.Introduction :

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

II.2. Définitions :

Une molécule tensioactive se définit par la présence conjointe d'une partie hydrophile et d'une partie hydrophobe, qui lui donne son caractère amphiphile (**Figure II.1**). C'est l'antagonisme de cette structure qui lui confère ses propriétés particulières.

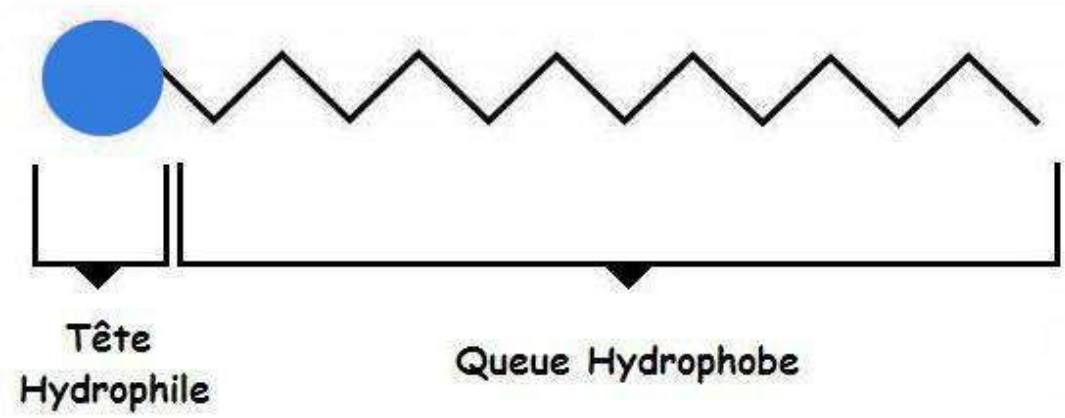


Figure II.1. Représentation schématique d'un tensioactif

II.3.Domaines d'application des tensioactifs :

Les domaines d'application des tensioactifs sont multiples. Ils jouent le rôle soit de matière première de base pour la formulation de produits détergents, cosmétiques et autres, soit de produits auxiliaires dans les procédés de fabrication de l'industrie textile, des métaux, du cuir, du pétrole, etc. Principalement trois grands secteurs d'activités, à

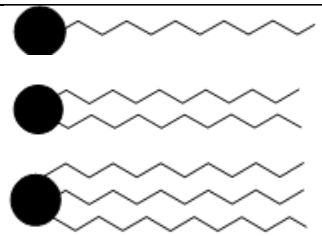
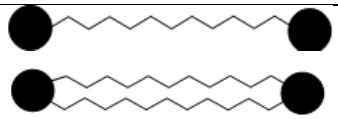
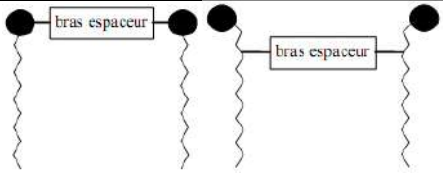
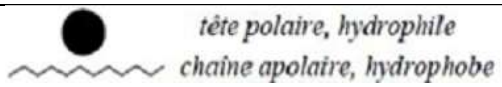
savoir les secteurs de la détergence, de la cosmétique et des usages industriels sont distingués.

II.4. Structure :

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

Les tensioactifs comportant une tête hydrophile et une chaîne hydrophobe. On rencontre des tensioactifs possédant plusieurs chaînes hydrophobes greffées sur la même tête hydrophile, ou bien plusieurs têtes hydrophiles reliées à une ou plusieurs chaînes hydrophobes comme le montre le Tableau II.4.1.

Tableau II.1 Les différents types de tensioactifs

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

II.5. Classification des tensioactifs :

Il existe quatre grandes classes de tensioactifs : les anioniques, les nonioniques, les cationiques et les amphotères.

II.5.1.Les tensioactifs anioniques :

Les tensioactifs anioniques comportent un groupement ionique chargé négativement en solution aqueuse en l'occurrence carboxylate, sulfate, sulfonate ou phosphate.

Ces agents tensioactifs sont les plus utilisés industriellement. Le tensioactif qui a été utilisé dans le présent travail est le dodécyl sulfate de sodium (SDS). Il s'agit d'un tensioactif anionique, sa molécule est constitué d'une chaîne aliphatique hydrocarbonée avec 12 atomes de carbone, et d'une tête polaire formée d'un groupement sulfate. La tête polaire se dissocie dans l'eau, le groupement reste attaché à la chaîne, tandis que le contre-ion Na+ est libéré en solution. Cette molécule a une masse molaire de 288,38 g/mole.

Ce type surfactant est généralement utilisé pour augmenter la durée de vie des mousses ou comme détergent, ce qui explique sa présence dans de nombreux produits cosmétiques tels que les shampooings et les dentifrices ainsi que dans la plupart des détergents à vaisselle. [31]



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

II.5.2.Les tensioactifs Cationiques :

Ceux qui s'ionisent en un cation tensioactif chargé positivement et un contre ion de type halogénure. Les plus importants sont les ammoniums quaternités 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. [33]

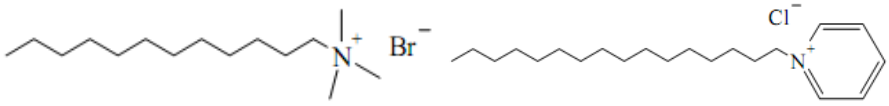


Figure. II.3.: Exemples de tensioactifs cationiques : le HTAB et le HPCl.

II.5.3.Les tensioactifs zwittérioniques :

Ces surfactants Comportent deux groupements ioniques, l'un cationique et l'autre anionique. Le pH détermine le caractère dominant : anionique à pH alcalin cationique à pH acide près du point isoélectrique : amphotère Ils sont par conséquent par fois classifiés

comme non ioniques. Les plus répandus sont les bétaïnes et les sulfobétaïnes. [31]



Figure. II.4.: Exemples de tensioactifs amphotères ou zwitterioniques.

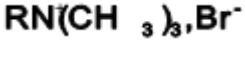
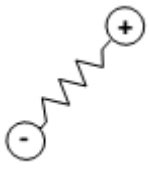
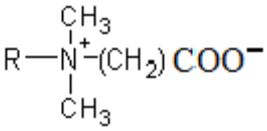
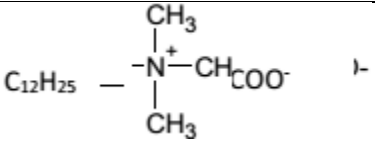
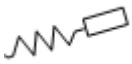
II.5.4.Les tensioactifs non ioniques :

Dans tensioactifs non ioniques, l' hydrophilie est apportée par des groupements fonctionnels non chargés (alcool, éther, ester, amide) contenant des hétéroatomes tels que l'azote ou l'oxygène. En raison de la faible contribution hydrophile de ces fonctions, les composés tensioactifs non ioniques sont le plus souvent polyfonctionnels. [32]



Figure II.5: Exemple de polyoxyéthylène POE

Le Tableau II.2 : résume les différentes classes de tensioactifs.

Classed'agen de surface	Symbole	Exemple de formule Générale	Exemple
Anionique			SDS : Dodécylsulfate de Sodium (Lauryl sulfate de odium) $CH_3(CH_2)_{11}$ SO4Na
Cationique			CTAB : bromure de cétyltriméthyl ammoniu (ouhexadécyltriméthy ammonium(HTAB)
Amphotères Ou zwitterioniques		 N-alkylbétaî (n=1, 2)	
Non ionique		R(OCH2-CH2)n-OH	$C_{14}H_{29}(OCH2CH2)_{10}$ OH Tétradécanoldécaoxyéthylèn

II.6Propriétés des tensioactifs :

II.6.1.Adsorption aux interfaces :

L'adsorption est un phénomène de surface qui a pour origine la non -compensation dans toutes les directions des attractions intermoléculaires aux interfaces. Il en résulte des forces résiduelles dirigées vers l'intérieur, qui sont atténuées lorsque des entités amphiphiles se fixent à la surface. Des informations sur ce phénomène sont obtenues en déterminant la tension superficielle des solutions et les grandeurs thermodynamiques d'adsorption qui varient en fonction de la température. [34]

II.6.2.Elasticité :

La première des propriétés conférées par la monocouche de tensioactif adsorbée est l'élasticité, c'est à dire la capacité à retrouver son aire initiale à l'issue d'un étirement (effet Gibbs -Marangoni). Cette élasticité interfaciale permet au film de supporter les sollicitations mécaniques sans s'amincir, l'amincissement étant l'une des causes qui peut conduire à la rupture du film. [34]

II.6.3.Déformation du film interfacial :

La deuxième propriété essentielle est liée à la déformation p ar courbure du film interfacial. En raison des interactions moléculaires existantes - et qui ne sont en général pas strictement égales - de chaque coté du film avec chacune des deux phases en présence, l'interface peut adopter une courbure spontanée, plus facilement observable dans les systèmes liquide -liquide. Par exemple, un tensioactif lipophile aura tendance à imposer une courbure spontanée négative qui correspond à un enfermement de la phase polaire. L'augmentation de cette courbure spontanée, par exemple par augmentation de la taille des gouttelettes d'eau, consomme de l'énergie. [34]

II.6.4.Auto-association des monomères :

Les tensioactifs en solution ont tendance à former des structures organisées variées ou colloïdes d'association (micelles, vésicules, cristaux liquides lyotropes, microémulsions) par auto -association des monomères.

II.7.Autres propriétés des tensioactifs :

Les propriétés d'un tensioactif dépendent de sa valeur de HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance, balance hydrophile/hydrophobe) et donc de la composition de ce tensioactifs.

Concernant la queue hydrophobe, il est généralement admis que :

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

Donc un tensioactif peut avoir différentes fonctions : Détergents, Agents de solubilisation, Agents moussants, Agents mouillants, Agents dispersants, Agents émulsifiants.

II.7.1.Détergents :

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

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

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

II.7.2.Agents de solubilisation :

À très faible concentration, les tensioactifs sont capables de former des solutions vraies dans une phase aqueuse. Lorsque leur concentration dépasse une valeur particulière (la concentration micellaire critique), les molécules du tensioactif se regroupent en agrégats appelés micelles. Ce regroupement se fait de sorte que leur pôle hydrophile soit le seul en contact avec les molécules d'eau. Par ce biais, certains tensioactifs sont capables de faire passer en « solution » des substances normalement insolubles dans le solvant utilisé. La substance insoluble est prise en charge par les micelles et s'y insère.

Les micelles sont responsables d'une propriété fondamentale des solutions de tensioactif Lorsqu'elle a lieu, la formation de micelles permet de rendre plus favorable la dissolution dans l'eau des amphiphiles, en réduisant l'aire de contact entre les chaînes hydrocarbonées et l'eau. Effectivement, on constate que les solubilités sont parfois extraordinairement

élevées. En ce qui concerne la variation de la solubilité des tensioactifs dans l'eau avec la température, deux cas particuliers doivent être mentionnés :

- La solubilité dans l'eau des tensioactifs ioniques croît brusquement à partir d'une certaine température appelée point de Krafft ou température critique de micellisation. La connaissance du point de Krafft est souvent nécessaire et, dans la plupart des applications, il est indispensable de choisir un tensioactif dont le point de Krafft est inférieur à la température d'utilisation.
- La solubilité dans l'eau des tensioactifs non ioniques polyéthoxylés diminue lorsque la température augmente. La température à partir de laquelle une solution de concentration donnée en tensioactif polyéthoxylé décante est appelée point de trouble. La valeur du point de trouble croît avec le nombre de motifs éthoxylés. En règle générale, les tensioactifs non ioniques polyéthoxylés présentent une activité de surface maximale aux environs du point de trouble. [36]

II.7.2.1. Point de Krafft :

En ce qui concerne les tensioactifs ioniques, à partir d'une certaine valeur de la température, la courbe de solubilité augmente de manière quasi-exponentielle et seulement à partir de cette valeur, dénommée point de Krafft, le procédé de micellisation est alors initié. Le point de Krafft correspond à l'intersection de la courbe de solubilité et de la courbe de CMC. En dessous du point de Krafft et à faible concentration en tensioactif, nous pouvons trouver des solutions de monomères, aux concentrations plus élevées, le tensioactif précipite sous forme de cristaux hydratés et dès lors, il n'y a pas formation de micelles. Au-dessus du point de Krafft et à une faible concentration en tensioactif, on peut trouver des solutions de monomères mais à une concentration plus élevée, il y aura formation de micelles. [36]

II.7.2.2. Point de trouble :

Les composés non ioniques polyéthoxylés présentent assez souvent, selon leur structure, un point de trouble en solution dans l'eau, en particulier lorsque le nombre de molécules d'oxyde d'éthylène fixé est insuffisant pour contrebalancer l'enchaînement hydrocarboné auquel elles sont liées. Quand la température augmente et que les forces de liaison avec l'eau diminuent, la majeure partie du tensioactif, demeurant cependant hydraté, se sépare de sa solution ce qui provoque un trouble. La taille des micelles augmente rapidement avec

la température. La température à laquelle la solution devient trouble est dénommée température de trouble et celle-ci est fonction de la concentration en amphiphile**.** [36]

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

Les tensioactifs peuvent également augmenter la solubilité de certaines matières organiques pratiquement insolubles dans l'eau. Ce phénomène, appelé solubilisation, est dû à l'incorporation de ces matières organiques dans les micelles des tensioactifs tel qu'illustré sur la figure I.6. La formation de ces micelles n'intervient qu'à partir d'une certaine concentration en tensioactifs, elle est appelée concentration micellaire critique ou CMC. Les agents solubilisants ont souvent une HLB comprise entre 18 et 20.

II.7.3.Agents moussant :

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

II.7.4.Agents mouillants :

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

II.7.5.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).

II.7.6. Agents émulsifiants

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

II.8. Caractéristiques des agents tensioactifs :

II.8.1.La tension superficielle :

Présents à faibles doses dans l'eau, les tensioactifs sont adsorbés positivement à l'interface eau/air et abaissent fortement la tension de surface L'état thermodynamique des molécules superficielles d'une surface condensée, est différent de celui des molécules se trouvant à l'intérieur du liquide ; de même l'attraction des molécules superficielles vers l'intérieur est souvent plus intense que celle existant dans un liquide, ce qui entraîne leur soumission à des forces non équilibrées. On dit alors que le liquide est soumis à une tension superficielle**.**

II.8.2.Concentration micellaire critique (CMC) :

Les plus petits agrégats de tensioactifs apparaissent spontanément pour une concentration suffisante appelée concentration micellaire critique ou CMC (Figure II6). A une concentration plus faible que la CMC, les tensioactifs se trouvent généralement sous forme de monomères. Au -dessus de la CMC, il se forme des micelles avec un équilibre dynamique entre les monomères et ces micelles

Le rayon de la micelle est de l'ordre de grandeur de la longueur d'une molécule de tensioactif. Aux faibles concentrations, les tensioactifs se comportent comme des solutés ordinaires, formant dans l'eau des solutions moléculaires ou ioniques. Au fur et à mesure que la concentration de tensioactif augmente, l'interface se sature progressivement et la tension superficielle (interfaciale) diminue jusqu'à une valeur

limite. La concentration en tensioactif correspondant à cette valeur limite représente la CMC. Utilisé à des concentrations relativement faibles (monomères, micelles), le tensioactif joue donc deux rôles principaux dans la stabilisation des émulsions il abaisse la tension interfaciale et facilite la rupture des gouttes et ii) il empêche la re-coalescence.

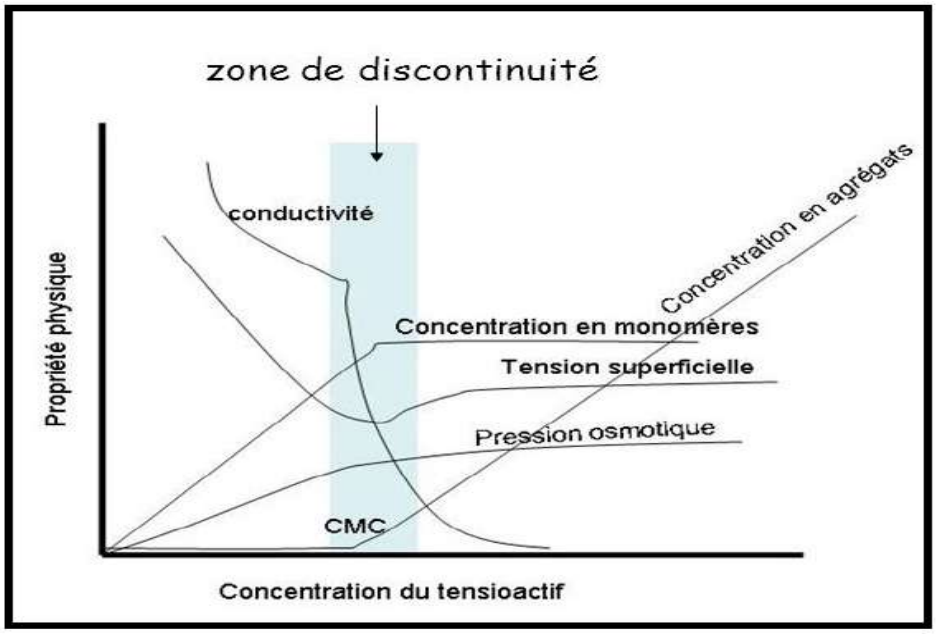


Figure. II.6: Variation des propriétés physiques en fonction de la concentration en tensioactif autour de la CMC

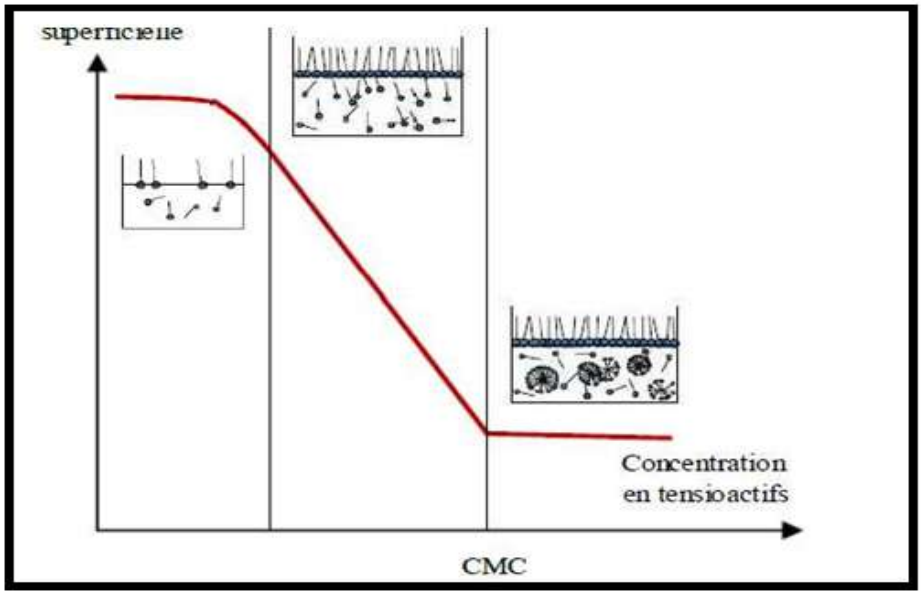


Figure. II.7 : Courbe de la tension de surface en fonction de la concentration de tensioactifs en solution. [36]

II.8.3. Propriétés tensioactives des copolymères amphiphiles :

Les copolymères amphiphiles sont constitués de chaînes hydrophiles et de chaînes hydrophobes. Ces matériaux combinent non seulement les propriétés associées à chaque monomère (dureté, brillance, biocompatibilité...), mais ils ont l'originalité de s'auto assembler en micelles, tubes, lamelles, sphères (**Figure II.8**) [35]

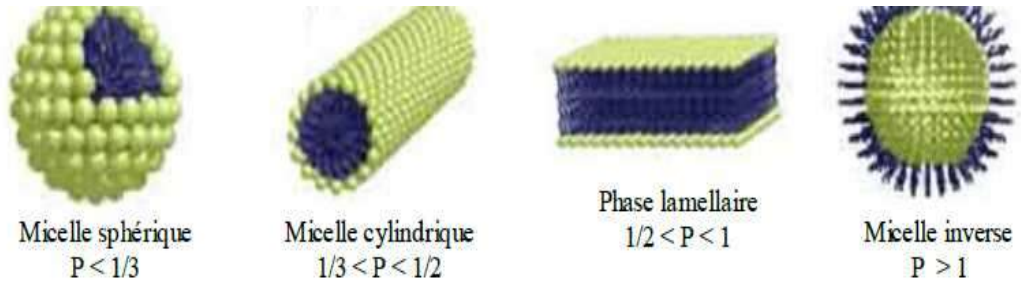


Figure II.8: Différents types d'agrégats formés par le monomère selon la valeur du paramètre d'empilement P.

II.9.Toxicité :

Les surfactants anioniques qui représentent une énorme part du marché des détergents sont donc déversés en quantités astronomiques dans l'environnement.

Les LAS sont considérés comme n'étant pas toxiques pour l'environnement. Cependant de nombreuses études montrent que les LAS ne sont pas si bénins pour l'environnement. La toxicité des tensioactifs est fonction de la concentration du produit et de sa durée de vie dans l'environnement. Dans le cas des tensioactifs anioniques, la DL50-24H pour le poisson est 1,9 $mg.L^{-1}$. La toxicité se manifeste de façon différente sur les groupes musculaires assurant la locomotion.

Suivant la concentration l'effet dose se traduit par un courbe à trois phases :

- La phase de sensibilité (0,1à 0.4 $mg.L^{-1}$)
- La phase d'intoxication chronique (0,4 $mg.L^{-1}$ à 1,6$mg.L^{-1}$)
- La phase d'intoxication aigûe où la dose mortelle varie de 10 à 12 $mg.L^{-1}$

Des tests d'écotoxicité aiguë et chronique ont été réalisés sur différentes espèces animales ou végétales peuplant les milieux aquatiques ou littoraux.

Des études sur la toxicité aiguë des LAS sur les algues ont montré que les effets étaient très spécifiques à chaque espèce et que les valeurs varient entre 0.1 et $100 mg.L^{-1}$.

Il est extrêmement important de vérifier la toxicité d'un produit sur les algues photosynthétiques qui sont à la base de la chaîne alimentaire. [34]

Chapitre III

Les microémulsions

III. Généralité :

Certains systèmes eau-huile-surfactif dans certain condition forment, à l'équilibre, des microémulsions. Contrairement aux macroémulsions, les microémulsions sont des systèmes monophasiques, thermodynamiquement stables, généralement transparents ou translucides, de faible viscosité, qui contiennent des microdomaines labiles d'eau et d'huile séparés par un film souple de surfactif.

En fonction de leurs formulations, les systèmes eau-huile-surfactif présentent, à l'équilibre, une ou plusieurs phases : soit une microémulsion seule (Winsor IV), soit une microémulsion en équilibre avec une phase huileuse (Winsor I), ou une phase aqueuse (Winsor II), soit une microémulsion en équilibre à la fois avec une phase huileuse et une phase aqueuse (Winsor III). Dans ce dernier cas, la formulation du système est qualifiée « d'optimale » lorsque la microémulsion médiane (WIII) contient des quantités égales d'eau et d'huile. Pour cette formulation particulière, expérimentalement et thermodynamiquement bien définie, la solubilisation simultanée de l'eau et de l'huile est maximale pour une quantité donnée de surfactif et les tensions interfaciales microémul-sion/eau et microémulsion/huile sont toutes deux ultrabasses.

Certaines substances naturelles et de nombreux produits fabriqués par l'homme sont des systèmes dispersés liquide-liquide non miscibles stabilisés par un surfactif (terme francisé du mot anglais surfactant). Ils sont rassemblés sous le terme générique d'émulsions auquel est souvent accolé un préfixe tel que macro, micro, mini ou nano, suivant des critères mal défini. [36]

Les émulsions sont utilisées comme véhicules de conditionnement mixtes aqueux-organiques de peintures, bitumes, produits alimentaires, produits pharmaceutiques, produits cosmétiques et d'hygiène, combustibles, fluides d'usinage ou de forage, produits phytosani-taires.

On utilise le terme macroémulsion ou simplement émulsion pour désigner des systèmes dispersés hors équilibre comportant deux phases liquides non miscibles appelées symboliquement eau (E) et huile (H). Le diamètre des gouttes des émulsions classiques excède le micromètre, valeur correspondant à peu près à la dimension minimale accessible par agitation mécanique.

Au-dessous d'une taille de gouttelette de 100 nm, on parle de mini ou nanoémulsions. Ce sont également des systèmes biphasiques, mais leur préparation exige des méthodes non conventionnelles, encore mal comprises, comme l'inversion de phase. Quelle que soit la dimension de leurs gouttelettes, toutes ces émulsions sont des systèmes

thermodynamiquement instables qui se séparent, plus ou moins rapidement, en deux phases [37] [38]

III.1.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 cotensioactif, [42.43]

Une microémulsion est donc un mélange liquide transparent peu visqueux, thermodynamiquement stable, d'eau, d'hydrocarbure, de tensioactif et éventuellement de cotensioactif. 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 [43].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.

Il existe trois grandes familles d'émulsions qu'il est possible de classer en fonction de la taille des gouttelettes et de leur stabilité : les macroémulsions, les miniémulsions et les microémulsions.

III.1.1.Les miniémulsions :

Sont des systèmes comparables aux macroémulsions avec cependant des gouttelettes de taille plus réduite**.** [39] Les miniémulsions sont également appelées "nanoémulsions". Cependant, les nanoémulsions ayant généralement des gouttelettes de tailles supérieures à celles des microémulsions (présentées dans la partie suivante), le terme miniémulsion est utilisé pour éviter la confusion. Cette incohérence a une origine historique, les microémulsions ayant été découvertes après les nanoémulsions. Comme les macroémulsions, les miniémulsions ne sont pas stables thermodynamiquement et sont obtenues par application d'un cisaillement à un mélange eau/huile/tensioactif. Le cisaillement est beaucoup plus fort pour les miniémulsions que pour les macroémulsions. Théoriquement, il serait possible d'obtenir des miniémulsions constituées de gouttelettes de quelques nanomètres de diamètre, mais la force du cisaillement nécessaire pour obtenir de telles tailles rend cela techniquement impossible. En raison de la taille des domaines

nanodispersés (typiquement 100 à 200 nm), les miniémulsions sont couramment transparentes (ou translucides). Comme pour les macroémulsions, la durée de vie dépend fortement du système et peut être grandement améliorée si les gouttelettes sont chargées (par utilisation de tensioactifs ioniques par exemple). Les miniémulsions sont utilisées pour effectuer de la polymérisation ou de la synthèse de nanoparticules à l'intérieur des gouttelettes. Il est également possible de s'en servir dans les cosmétiques et dans le domaine médical.

III.1.2.Les Macroémulsions :

Les macroémulsions (couramment appelées "émulsions") sont les systèmes les plus répandus dans la vie courante. En effet, la mayonnaise et les crèmes hydratantes sont des macroémulsions. Ce sont des dispersions de gouttes de taille micrométrique d'eau ou d'huile au sein d'une phase continue non-miscible. Comme les gouttes (micrométriques) sont de tailles supérieures à la longueur d'onde de la lumière visible (400-800 nm), il en résulte une opacité de ces systèmes. De plus, il est généralement nécessaire de fournir un travail afin de former une macroémulsion. Les macroémulsions sont des systèmes intrinsèquement instables thermodynamiquement. Ainsi, les émulsions se dé mixent et seul le moment de la démixtion peut être retardé. Une démixtion peut avoir lieu selon plusieurs processus [40]

III.1.3.Les microémulsions :

Sont des systèmes dispersés dans lesquels les gouttelettes ont des tailles nanométriques. La grande différence avec les miniémulsions est leur stabilité thermodynamique. En effet, lorsque de l'eau, de l'huile et un tensioactif (et éventuellement un co-tensioactif) sont mélangés, une microémulsion peut spontanément se former si les conditions physico-chimiques sont réunies : il n'est pas nécessaire de fournir du travail pour créer du cisaillement. En raison de la taille des gouttelettes, les microémulsions sont optiquement isotropes. Parfois, il est possible d'observer une teinte bleutée due à la diffusion de la lumière. Les microémulsions sont également appelées émulsions micellaires ou micelles gonflées. Les tensioactifs en mesure de stabiliser une microémulsion peuvent avoir une ou deux chaînes. De plus, ils doivent être capables de fournir rigidité et flexibilité au film inter facial : la rigidité permet de maintenir le film tandis que la flexibilité permet d'atteindre les tensions inter faciales suffisamment basses pour former des microémulsions (jusqu'à 10-4 mN/m). Dans le cas des tensioactifs ioniques à une chaîne, il est généralement nécessaire

d'ajouter un co-tensioactif afin d'abaisser suffisamment les tensions interfaciales et de former une microémulsion. Le co-tensioactif est généralement un alcool à courte chaîne, comme le 1-butanol par exemple. Dans le cas des tensioactifs ioniques à deux chaînes, il n'est généralement pas nécessaire d'ajouter un co-tensioactif. En effet, la deuxième chaîne permet de remplacer le co-tensioactif en apportant la flexibilité nécessaire à la formation de la microémulsion.

L'ajout d'un tensioactif adapté permet d'abaisser la tension interfaciale γeau/huile, autrement dit de diminuer l'énergie nécessaire pour augmenter l'aire interfaciale ΔA. C'est cet effet qui conduit à la stabilité thermodynamique d'un tel système et donc à la formation spontanée des gouttelettes. Cependant, les modèles théoriques expliquant la formation des microémulsions sont toujours en cours d'élaboration et la stabilité thermodynamique des microémulsions est toujours en débat. [41]

III.1.4.Les différents types de microémulsions

En 1948, Winsor a décrit quatre systèmes différents obtenus par le mélange d'eau, d'huile et de tensioactif d'un système qui ne s'appelait pas encore microémulsion .En fonction de la nature des solvants, et de la forme et de la quantité des tensioactifs, il est possible de décrire plusieurs types de microémulsions. Généralement, la recherche des microémulsions s'effectue en utilisant des volumes identiques d'eau et d'huile et en observant l'apparence du milieu formé. Aujourd'hui, ces quatre systèmes différents portent le nom de leur découvreur et sont :

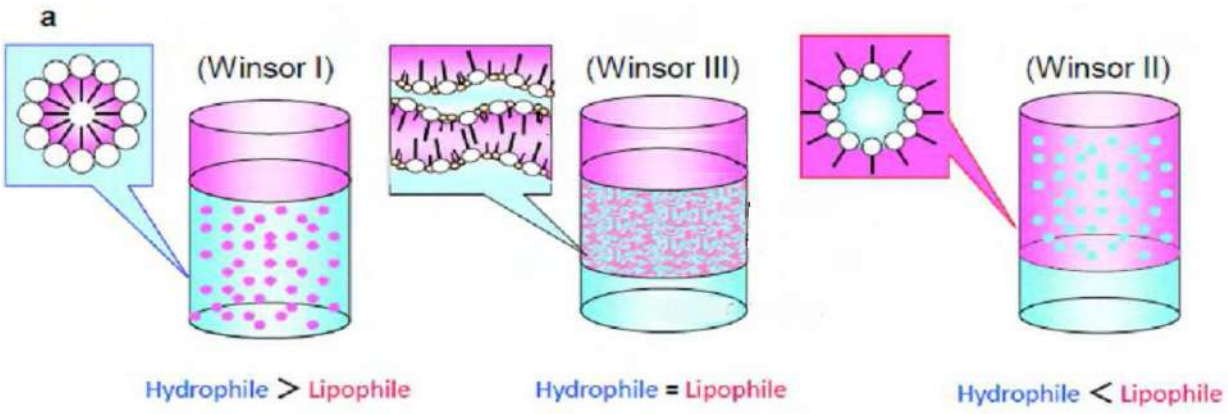


Figure III.1: Représentation schématique des systèmes de microémulsion Winsor I, Winsor III et Winsor II. Le jaune représente le solvant organique et le blanc l'eau.

Winsor I : il s'agit d'un milieu biphasique. La phase microémulsion se situe en bas et la phase organique en excès au-dessus. La phase microémulsion correspond à la phase aqueuse gonflée par de l'huile incluse dans les micelles. C'est pourquoi la phase organique occupe moins de volume que la phase microémulsion. Les tensioactifs qui peuvent stabiliser des microémulsions W I sont plutôt hydrophiles.

Winsor II : il s'agit d'un milieu biphasique. La phase microémulsion se situe au-dessus et la phase aqueuse en excès en-dessous. La phase microémulsion est obtenue par gonflement formel des micelles inverses présentes dans l'huile par de l'eau. Ainsi, le volume de la phase aqueuse diminue. Les tensioactifs qui peuvent stabiliser des microémulsions W II sont plutôt hydrophobes.

Winsor III : il s'agit d'un milieu triphasique. La phase microémulsion se situe au milieu, tandis qu'une phase organique en excès se situe au-dessus et une phase aqueuse en excès en-dessous. Selon l'huile et le tensioactif employé, la phase microémulsion peut être composée soit de micelles directes gonflées d'huile, soit de micelles inverses gonflées d'eau, soit être une phase bicontinue de type éponge. Les tensioactifs qui peuvent stabiliser des microémulsions W III ont un comportement hydrophile semblable au comportement hydrophobe.

III.1.5.Prévision du type de microémulsion stabilisée en fonction de la nature du tensioactif :

Le paramètre d'empilement : une mesure de la forme du tensioactif le paramètre d'empilement p a été décrite dans la partie précédente concernant les assemblages dans l'eau formés par des tensioactifs. Ce paramètre peut également être utilisé afin d'avoir une idée du type de microémulsion qui pourrait être formée. En effet, une tête polaire volumineuse est plus hydrophile, ce qui conduit un tensioactif à stabiliser plutôt des microémulsions W I, alors que les tensioactifs dotés de chaîne(s) volumineuse(s) stabiliseront plutôt des microémulsions W II. Par ailleurs, si la tête polaire et la queue apolaire ont des tailles comparables, la microémulsion stabilisée sera plutôt bicontinue de type W III.

III.2.Propriétés des microémulsions :

III.2.1. Aspect

Selon les finesses des particules dispersées, les microémulsions se présentent sous la forme de liquide bleutés (100 nm), opalescents 50nmà ou transparents, possédant des propriétés particulières de réflexion à la lumière [43].

III.2.2. Effet Tyndall

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

Une partie du faisceau absorbé par les particules dispersées dans tout l'espace environnant. La lumière réfléchie est plus riche en radiation bleue et voilette et moins riche en radiation jaune et rouge, d'où l'aspect bleuté que prennent les microémulsions finement dispersées. C'est l'effet Tyndall [43,44].

III.2.3. Conductivité électrique

La conductivité électrique des microémulsions varie suivant leurs types. Dans les systèmes bicontinus, qui sont le siège d'une « percolation », on note une modification rapide de la conductivité, au-dessus d'une valeur critique dite limite de percolation. La conductivité croit en fonction de la fraction volumique d'eau présente [44].

III.2.4. Percolation

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

En absence de percolation, la conductance est fable ; c'est le cas des structures statiques avec des noyaux aqueux possédant des interfaces bien définis. Le coefficient d'autodiffusion de l'eau est faible [45].

III.2.5 Viscosité

Les viscosités présentées par les microémulsions bicontinues et les microémulsions qui ne sont pas le siège de phénomènes de percolation sont très différentes. Les

microémulsions bicontinues ont des viscosités plus basses. La viscosité est en fonction de la critique de percolation. Mais il n'est pas possible de relier directement les valeurs présentées à la viscosité intrinsèque.

Il faut noter que, dans la microémulsion, la taille des gouttelettes est en fonction de tensioactif et de cotensioactif et que plus la proportion d'émulsifiant et de coémulsifiaunt augmente, plus le rayon des gouttelettes diminue, ce qui n'est pas sans incidence sur la viscosité [43,27].

III.2.6. Fluidité

Il a été démontré que si une interphase rigide stabilise une émulsion, une trop forte rigidité nuit à la formation d'une microémulsion.

Les diagrammes aux rayons X révèlent que les films interfaciaux fluides ont une organisation plus désordonnée qu'un solide, mais beaucoup plus ordonnée qu'un liquide ou qu'une microémulsion. La rigidité doit être suffisamment faible pour permettre la formation de la microémulsion dont l'interface est extrême fluide [28].

III.2.7. Dilution

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

Cette transition est observée est dès que l'on atteint des variations volumiques d'eau de 10% à 40% suivant la composition du mélange [43,29].

III.2.8.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).

III.3. Paramètres influençant sur la formation et la stabilité des microémulsions :

III.3.1. Influence de la concentration en tensioactif :

Lorsque le système eau-huile-tensioactif est un ternaire, la zone tri-phasique (WINSOR III) est localisée à l'intérieur de la zone polyphasique, pour laquelle la microémulsion contient un volume égale d'eau et d'huit et présente une courbure interfaciale moyenne nulle .si l'on augmente progressivement la quantité de surfactif en maintenant constantes les variables de formulation et le rapport eau/huit ,on reste dans la formulation optimale .mais la microémulsion absorbe de plus en plus d'eau et d'huile jusqu'à atteindre le point critique ou le système devient monophasique (Winsor IV). Au contraire, si l'on diminue la quantité de surfactif, le volume de la microémulsion décroit jusqu'à disparition complète lorsque la concentration du surfactif devient inférieur à sa CMC [30].

III.3.2. Influence de la salinité :

Le principal intérêt des microémulsions est d'associer deux milieux de polarités très différentes.il faut donc déterminer le rôle de la force ionique sur la structure des microémulsions .il a été établi que les sels et le cotensioactif jouaient un rôle similaire : ils diminuent les force coulombiennes entre les têtes polaires du tensioactif [31].

III.3.3. influence des composés organiques :

L'addition de liquides non polaires augmente le point de trouble ; c'est le cas des tensioactifs anioniques qui, souvent, sont ajoutés aux composés non ioniques pour améliorer les propriétés (détergence, mouillage, etc.) [32].

III.3.4. Rôle et influence du cotensioactif :

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

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

doit être peu soluble dans la phase organique, peu soluble dans l'eau et ne doit pas être un bon solvant du tensioactif [32,33].

III.3.5. Pénétration à l'interface :

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

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

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

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

III.4. Technique de caractérisation des microémulsions :

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

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

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

- **Les méthodes permettant l'étude de l'interface séparant deux fluides :**
  - la mesure de l'épaisseur de l'interface et sa structure (réflexibilité, mesure de la fluorescence de sondes placées dans une onde évanescente).
  - la méthode optique permettant la mesure des paramètres dynamiques (viscosité de volume ou de surface, tension superficielle) : mesure d'intensité diffusée par les fluctuations thermiques de surface.

III.5. Travaux réalisés dans le domaine de la microémulsion :

De nombreuses microémulsions ont été mises au point dans une perspective d'application industrielle. De façon générale, on cherche à exploiter l'une des trois propriétés originales des microémulsions : l'existence de tensions interfaciales ultrabasses entre les microémulsions bicontinues et les phases aqueuses et huileuses en équilibre, le pouvoir solubilisant élevé vis-à-vis des composés hydrophiles et des composés lipophiles, la présence de microgouttelettes aqueuses de taille nanométrique dans les microémulsions E/H pouvant servir de microréacteurs [34,39].

C'est l'application pétrolière des systèmes de basse tension interfaciale qui a été à l'origine des recherches réalisées depuis trois décades en matière de microémulsions. Une autre application de microémulsion est leur utilisation comme milieux réactionnels. Les microémulsions constituent des milieux macromoléculaires. Ce sont les seuls systèmes capables de dissoudre simultanément des concentrations élevées de composés hydrophiles et de composés hydrophobes [36,37].

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

Dans la littérature, de nombreux travaux de recherche ont été rapportés concernant l'utilisation des systèmes de microémulsions dans la récupération assistée du pétrole. Cette méthode utilise un fluide pousseur, constitué d'une microémulsion, à base de tensioactif capable de se mélange avec le huile (pétrole) imprégnée dans la roche, et non récupérée par l'eau de balayage initial (le pétrole restant peut s'élever à 70% du gisement initial) [38,40]. La microémulsion provoque un abaissement de la tension interfaciale entre l'eau et les gouttes de pétrole restées piégées dans les pores de la roche, et permet ainsi leur arrachement.

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

augmentant considérablement les surfaces de contact, en accroit de façon sensible la vitesse de réaction. [40-42]

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

Les microémulsions ont également des applications dans la décontamination des solides, et en particulier le nettoyage des sols (extraction solide-liquide).Durant le processus d'extraction, on peut obtenir une phase aqueuse riche en tensioactif et pauvre en contaminant, et une phase organique riche en contaminant. Les applications des microémulsions n'ont pas fini de se diversifier et présentent un grand intérêt industriel.

III.6. Techniques de tracé des diagrammes :

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

- **Techniques d'analyse des phases :**

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

- **Technique de quadrillage :**

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

- **Technique de titrage :**

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

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

- **Représentation d'un système ternaire ou quaternaire :**

Dans les systèmes à 3 constituants, l'eau E, le tensioactif T, l'hydrocarbure (ou huile de vidange) H, le mélange sera représenté par un point M situé dans le triangle équilatéral (figure M1) ; les compositions en T, H et E au point M sont données respectivement par MȚ, Mh et Me. Le long de la droite Mh, par exemple, le rapport quantité d'eau sur quantité de tensioactif sera constant. Dans les mélanges quaternaires, on doit utiliser un tétraèdre régulier E, T, H et A (alcool). On peut se ramener à une représentation plane en s'intéressant à des coupes du tétraèdre par des plans, cette représentation est appelée pseudoternaire.

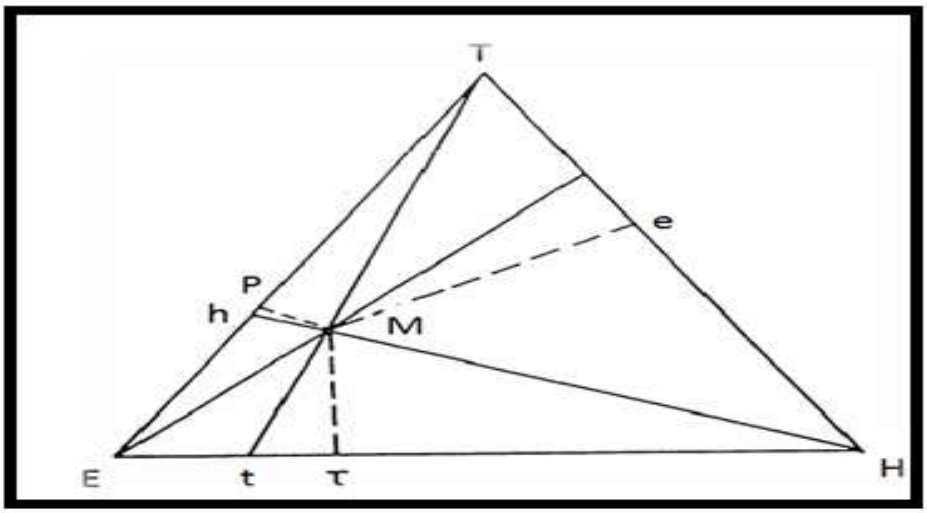


Figure III.2 : Représentation d'un diagramme de phase ternaire E : eau H : Huile T : tensioactif.

Chapitre IV

Matériels et méthodes

IV.1. Produits et matériels

IV.1.1. Produit utilisés

Dans cette étude nous avons utilisé les produits suivants :

- **Eau distillée : (**Conductivité = 0.8 us cm^{-1}; Viscosité : ν = 0.0.0100 kg/m.s à T=20^0C ; pH = 6.99 à T = 20^0C).
- **Tensioactifs**

Tableau IV.1. Fiche dodécylebenzènesulfate de sodium (SDBS) **:**

tensioactif	dodécylebenzènesulfate de sodium SDBS
Principaux synonymes	benzenesulfonic acid, dodecyl-, sodium salt dodecyl benzene sulfonate de sodium dodecyl benzenesulfonic acid, sodium salt dodecylbenzene sulfonate de sodium dodecylbenzenesulfonate de sodium dodecylbenzenesulfonic acid sodium salt sodium laurylbenzenesulfonate sodium, dodecyl benzene sulfonate de sel sodique de l'acide dodecylbenzenesulfonique sodium dodecyl benzene sulfonate Sel de sodium de l'acide dodécylbenzènesulfonique Sodium dodecylbenzene sulfonate [06]
Formule de molécule	$C_{18}H_{29}NaO_3S$
CMC	3 [1]
Température de Krafft	12 [1]
Utilisation et sources d'émission	Agent nettoyant, agent dispersant
Masse moléculaire	348,49 [6]
Solubilité dans l'eau	150,00 g/l à 20 °C [6]
Stabilité	Ce produit est instable dans les conditions suivantes: Lorsqu'il est chauffé jusqu'à sa décomposition, il émet des gaz toxiques d'oxydes de soufre, de dioxyde de carbone et de monoxyde de carbone. [6]
Propriétés toxicologiques	Ce produit est irritant pour les yeux. Il peut irriter la peau et les voies respiratoires. Suite au contact répété ou prolongé, ce produit peut exercer une action dégraissante sur la peau.

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

Alcool :

Comme alcool on a utilisé :

- **Butanol**

Le Butanol dont la formule brute est $C_4H_{10}O$. Le butanol-1 est utilisé comme solvant et le butanol-2 ou sec-butanol est un des isomères du butanol de formule semi-développée

CH_3-CH_2-CH(OH)-CH.(alcool secondaire)

Le butan-2-ol est utilisé aussi comme intermédiaire chimique (synthèse de la butanone par exemple), ou dans certains détergents.

Le butan-2-ol est synthétisé dans l'industrie par oxydation de la double liaison du but-2ène Les propriétés du butanol-1et butanol-2 sont données dans le Tableau IV.3. Ces produits sont dangereux**.**

Tableau IV.2. Caractéristiques physiques du butanol-1 et butanol-2[04]

Formule chimique	$C_4H_{10}O$
Classification	Alcool
Densité	806 kg/m³ - 810.00 kg/m³
Masse moléculaire	74.12
Point de fusion	-90 °C ; -115°C
Point d'ebullition	100°C ; 117°C

- **Pentanol**

Le pentan-1-Ol est un alcool primaire de formule semi-développéeCH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH prend de nombreuses autres appellations dont pentanol, alcool amylique (ou alcool amylique primaire normal ou encore alcool n-amylique) et alcool n-pentylique. Il s'agit d'un alcool incolore et inflammable de catégorie 3 dont la toxicité est aiguë. Il est irritant pour la peau et les muqueuses. Le pentan-1-Ol fait partie des composés organiques volatils et est utilisé aussi bien dans l'industrie pharmaceutique (médicaments et produits pharmaceutiques de base) que dans la fabrication de parfums, d'arômes, de peintures, de vernis et d'encres. Ce produit est dangereux.

Tableau IV.3. Caractéristiques physiques pentan-1-Ol [04]

Formule	$C_5H_{12}O$
Classification	Alcool
Densité	814.4kg/m³
Masse molaire	88.148 g/mol
Point de fusion	-79°C
Point d'ébullition	137.8°C

- **Le propanol**

Le **propan-1-ol** est un alcool primaire de formule semi-développée $CH_3CH_2CH_2OH$.

Il est souvent employé comme solvant organique (en pharmacologie par exemple) et se forme naturellement, en très petite quantité, lors de nombreux processus de fermentation

Cet alcool est utilisé dans les arômes alimentaires, principalement dans les boissons alcoolisées.

Tableau IV.4. Caractéristiques physiques propanol-1[04]

Formule	C_3H_8O
Classification	Alcool
Densité	800 kg/m³
Masse molaire	60.095 g/mol
Point de fusion	-127 °C
Point d'ébullition	97 °C

- **Huile de vidange : (**Conductivité = 0 us cm^{-1}; T=23.6^{0}C ; pH = 5.3 à T = 23.5^{0}C).

Tableau IV.5. Viscosité d'huile de vidange

Vitesse	Viscosité mm^2/s
6	0.662
12	0.493
30	0.195
60	0.098

Huiles noires dangereux qui comprennent les huiles de moteurs et certaines huiles industrielles (huiles de trempe, de laminage, de tréfilage et autres huiles entières d'usinage des métaux : ces huiles sont fortement dégradées et contaminées)

- **Sel :**

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

IV.2. Formulations des microémulsions

La formation des microémulsions est obtenue par la méthode de titrage par l'ajout d'un composé à un mélange à différentes compositions et à température ambiante. Lorsqu'on mélange le système saumure/ Huile de vidange/tensioactif, on obtient un aspect trouble de mélange après l'ajout de pentanol le mélange devient transparent qui preuve la formation de microémulsions. Les diagrammes de phase pseudo-ternaires triangulaires a été établi par la méthode de conventionnel dans un diagramme pseudo ternaire on pourcentage massique de saumure, Huile et pourcentage massique de tensioactif plus alcool (cotensioactif).

IV.3. diagramme de phases pseudo ternaire

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-eau-Huile de vidange.

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

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

IV.4. Caractérisation des microémulsions

IV.4.1. Mesure conductivité

Les mesures conductimétriques ont été réalisés à l'aide d'un conductimètre de type HANNA HI 8633. Resolution (0.1 µS/cm;)(1 µS/cm;)(0.01 mS/cm;)(0.1 mS/cm).

La conductivité électrique a été calculée en meliSiemens [mS].

Chapitre V

Résultats et discussions

V.1.Aspect visuel :

V.1.1.Influence de la salinité :

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

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

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

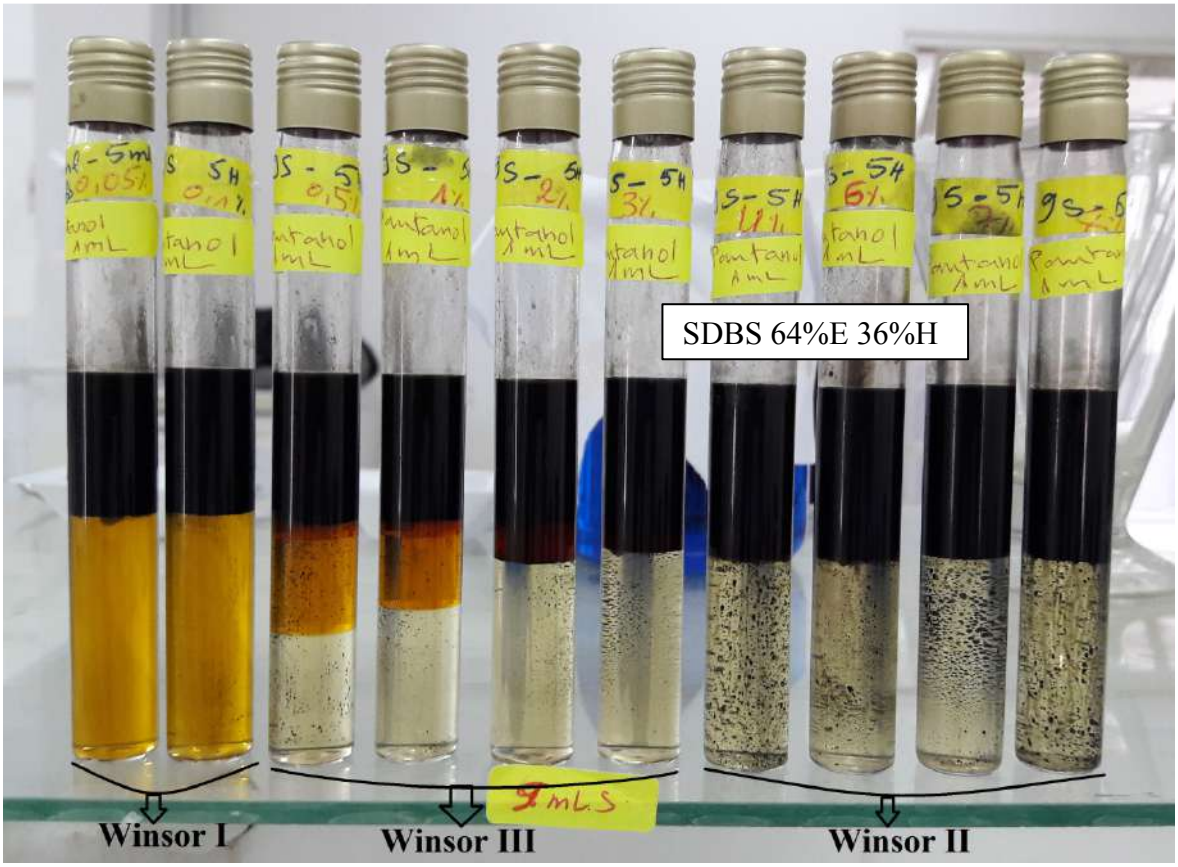


Figure V.1 : Formulations des microémulsions en présences de SDBS à différentes teneurs en sel. À quantité de SDBS 64%E 36%H

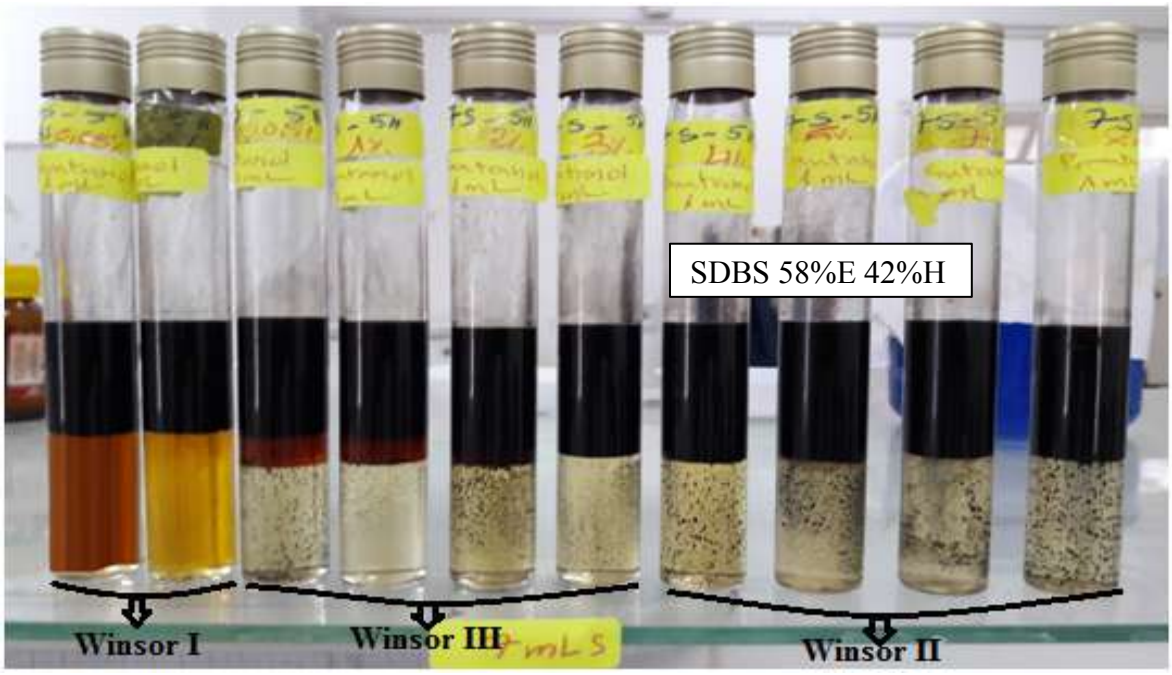


Figure V.2 : Formulations des microémulsions en présences de SDBS à différentes teneurs en sel. À quantité de SDBS 58%E 42%H

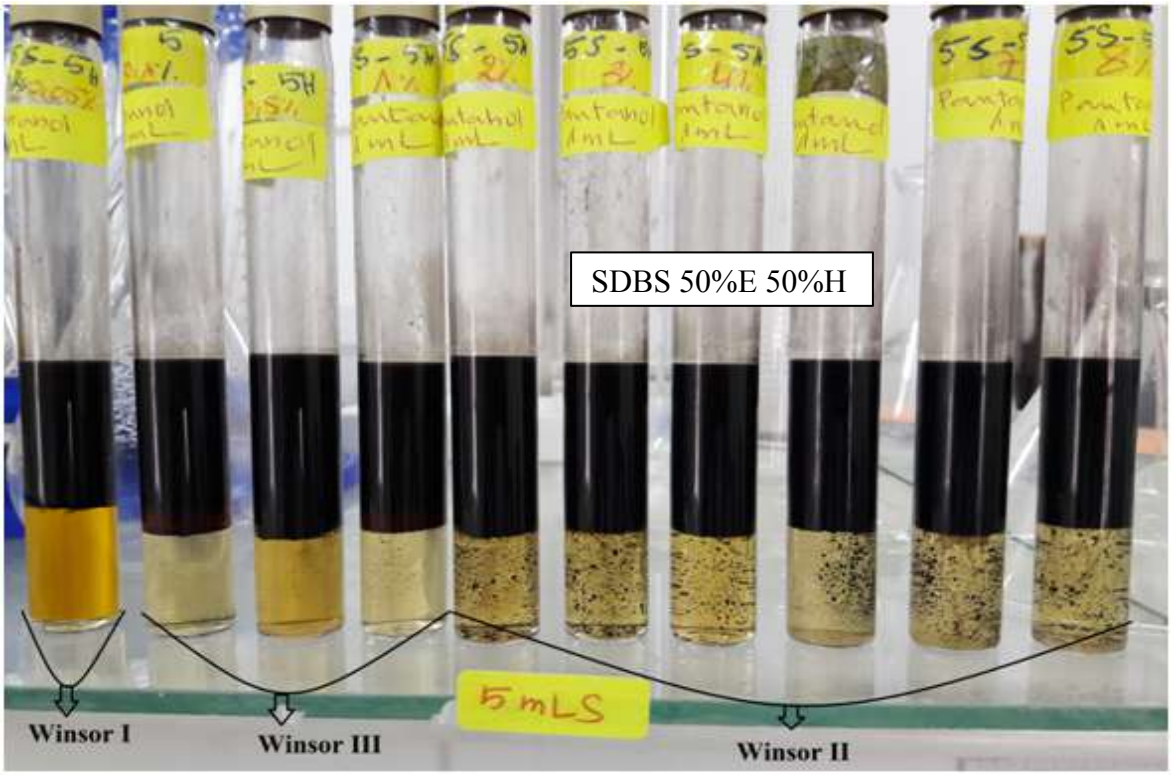


Figure V.3 : Formulations des microémulsions en présences de SDBS à différentes teneurs en sel. À quantité de SDBS 50%E 50%H

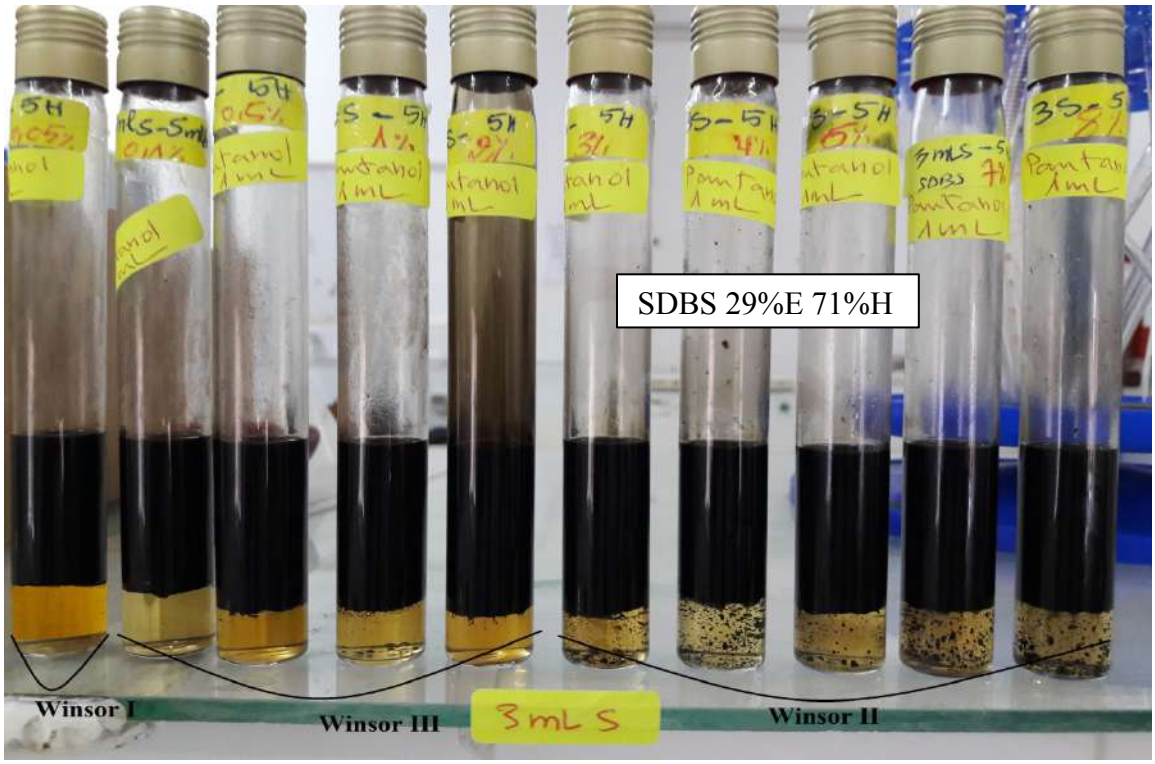


Figure V.4 : Formulations des microémulsions en présences de SDBS à différentes teneurs en sel. À quantité de SDBS 29%E 71%H

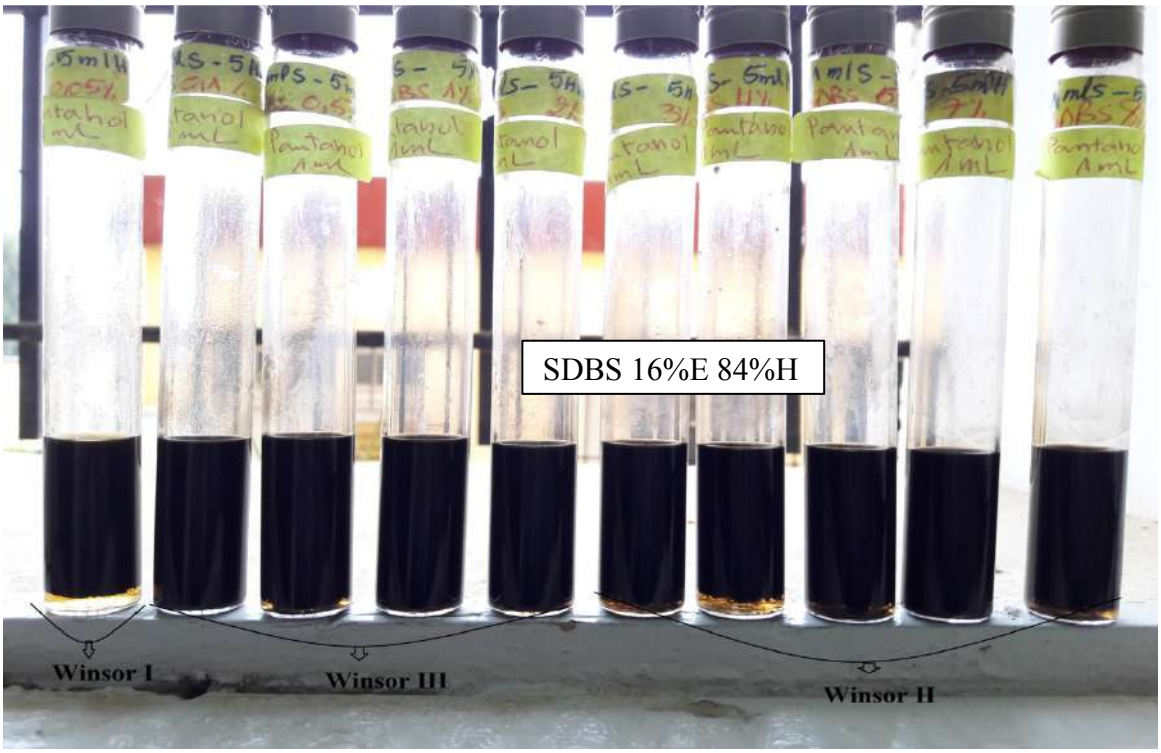


Figure V.5 : Formulations des microémulsions en présences de SDBS à différentes teneurs en sel SDBS 16%E 84%H

D’après les (Figure V.1 à Figure V.5**)** on constat que lorsque la teneur en sel augmente on voit la transition de WI vers WII via WIII. En comparant par rapport au volume de saumure ajouter on constate que plus que le volume du saumure augmente on aura un déplacement de la structure WIII vers une salinité plus grande.

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

La structure des microémulsions pour les trois types (WI, WII et WIII) est illustrée dans la figure V.6.

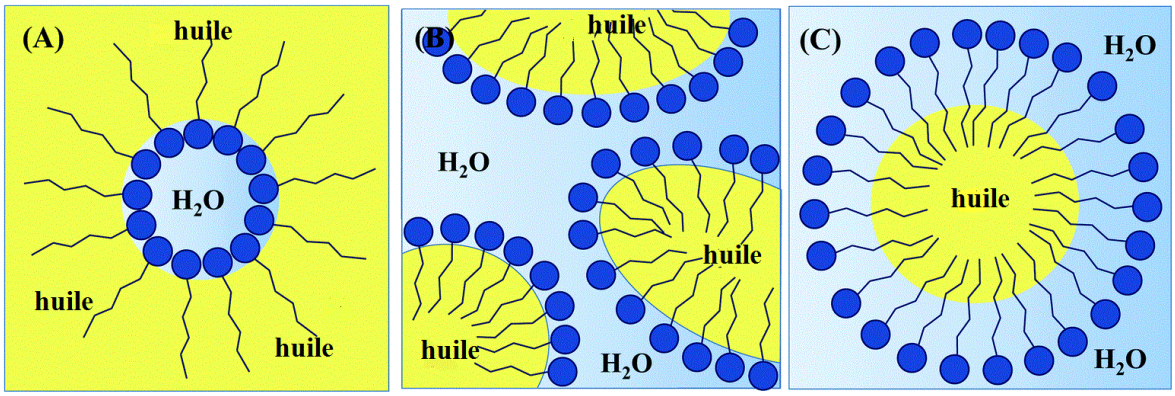


Figure V.6 Structure des microémulsions :
(A) huile dans l’eau, (B) bi-continue, (C) eau dans l’huile

V.1.2. Influence du cotensioactif (alcool) :

Dans cette étude on a utilisé trois types d'alcool (Propanol et Butanol et Pentanol) pour un mélanges contient 50% saumure 50% huile de vidange a différent volume d'alcool ajouter, les principale résultats sont illustré dans la (figure V.7) et la (figure V.8) et la (figure V.9) :



Figure V.7: Formulations des microémulsions en presences de SDBS à différentes volumes du Butanol (0.5-1ml-1.5ml-2ml-3ml-4ml-4.5ml) pour une salinité 4%).



Figure V.8 : Formulations des microémulsions en présences de SDBS à différentes volumes du butanol (0.5-1ml-1.5ml-2ml-3ml-4ml-4.5ml) pour une salinité 2%).



Figure V.9 : Formulations des microémulsions en présences de SDBS à différentes volumes du butanol (0.5-1ml-1.5ml-2ml-3ml-4ml-4.5ml) pour une salinité 1%.



Figure V.10 : Formulations des microémulsions en présences de SDBS à différentes volumes du Propanol (1ml-1.5ml-2ml-3ml-4ml-4.5ml) pour une salinité 1%.

Pour la variation d'alcool, pentanol ou butanol on a la même apparence.
Les (figure V.7), (figure V.8) et (figure V.9) montrent bien visible les trois types de Winson (WI, WII, WII) en utilisant le butanol-2. Pour (figure V.10). On à pas de résultats avec le Propanol cela est du a la structure de chaine hydrocarbure de l'alcool. Plus la chaine est longue plus on a meilleure résultats.

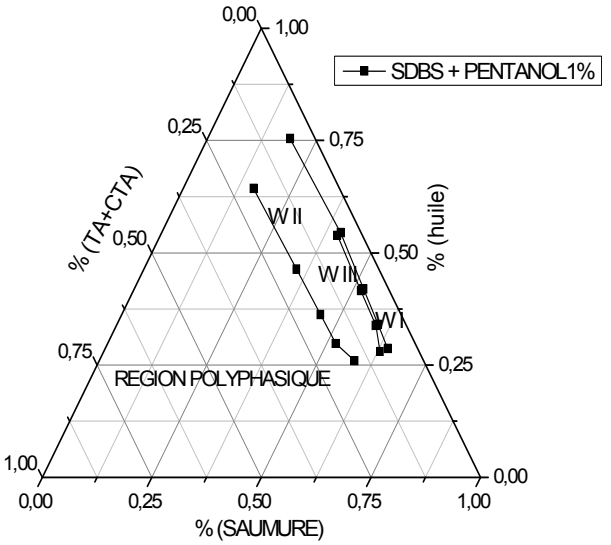
V.2. caractérisation des diagrammes pseudo ternaires :

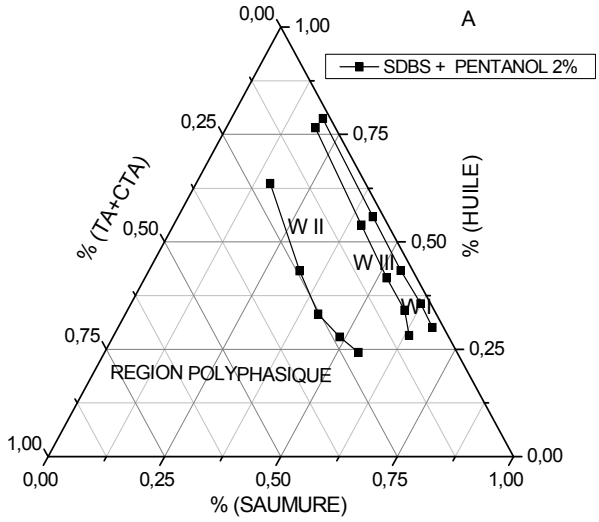
Afin d'étudier une éventuelle influence de la salinité, la nature de tensioactif et l'effet de l'alcool sur la nature du système, les diagrammes ont été réalisés à la température ambiante. La méthode de titrage massique a été utilisée pour construire les courbes de comportement des systèmes eau/tensioactif/alcool/huile.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

Le diagramme pseudo-ternaire de phase des systèmes (SDBS+saumure+pentanol ou butanol ou Propanol+huile de vidange) a été construit comme le montre successivement la Figure V.11 (A, B et C) à différentes teneur en sel, où l'eau et le sel considéré comme un seul pseudo-composant et même pour le tensioactif. La construction des diagrammes de phase pseudo-ternaires est très importante afin d'évaluer le comportement de phase des systèmes et de déterminer les régions d'existence et la composition des microémulsions de type WI, WII via W III et de sélectionner des systèmes figurant dans la région des microémulsions. Dans la Figure V.11 (A, B et C), les zones limites représentent la région de microémulsion en deux phases et en trois phases. Le sel a un effet significatif sur les zones de microémulsion pour différents structures, il est clair que lorsque la salinité est faible (inférieure à 1%), on trouve pratiquement deux régions de type WI et WII où la majorité du diagramme est de WI.

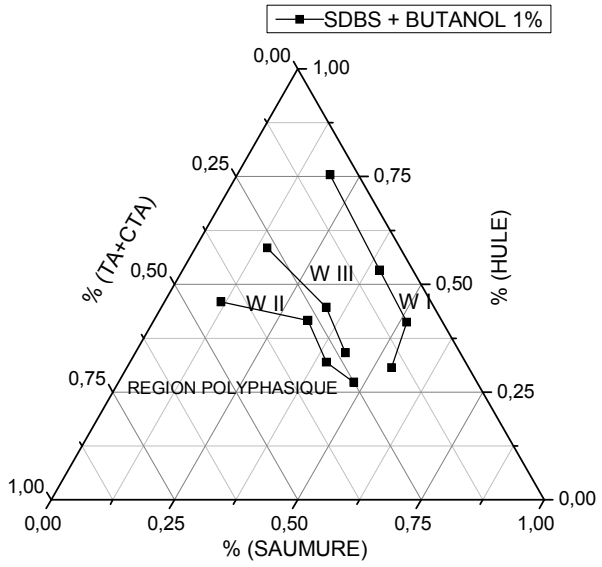
Dans les figures V.11 (A, B et C), lorsque la teneur en sel augmente on trouve les trois structure WI, WIII et WII pour des teneurs en sel élevées (supérieur à 1%) où les régions de type WI et WIII diminuent ou disparaissent pour former uniquement deux structures WI et WII avec une région dominante de WII. Cela est dû 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.

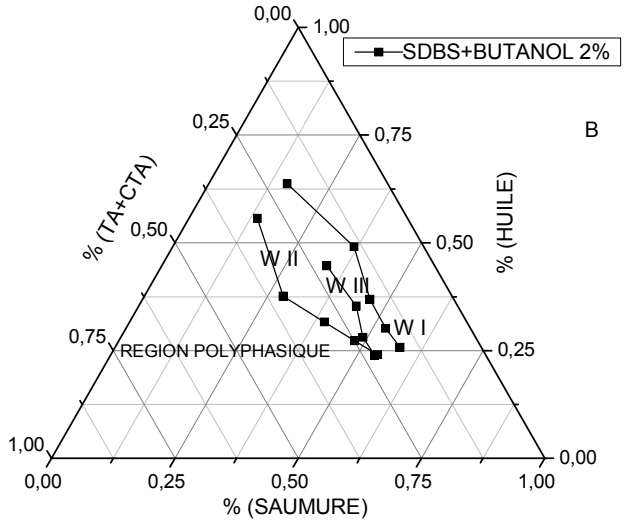
Comme on peut confirmer se phénomène par les résultats obtenus de la conductivité qui diminue avec la transition des winsors.





En comparant les diagrammes de phase de la figure V.11-A et V.11-B en présence de SDBS et l'alcool (pentanol) et (butanol), on remarque qu'en présence de pentanol avec un teneur en sel très faible, on obtient les trois types de WINSOR (I, II et III).





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.

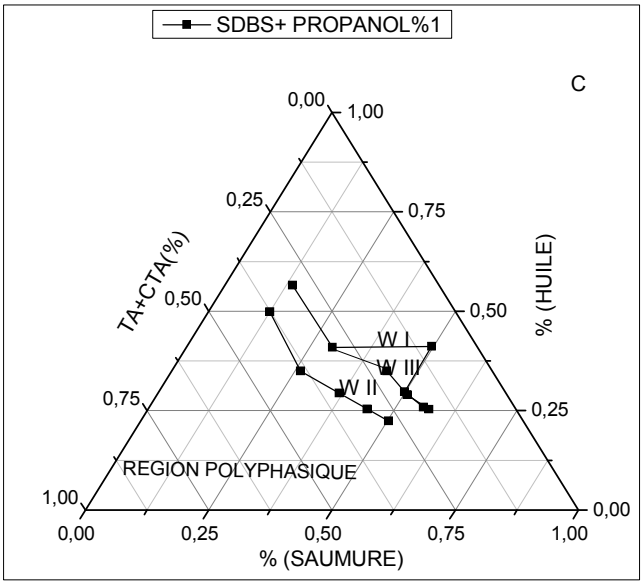


Figure V.11 : Diagrammes pseudo-ternaires obtenus avec SDBS à différents concentration de sel et en présence de A : pentanol ; B : butanol ; C :propanol.

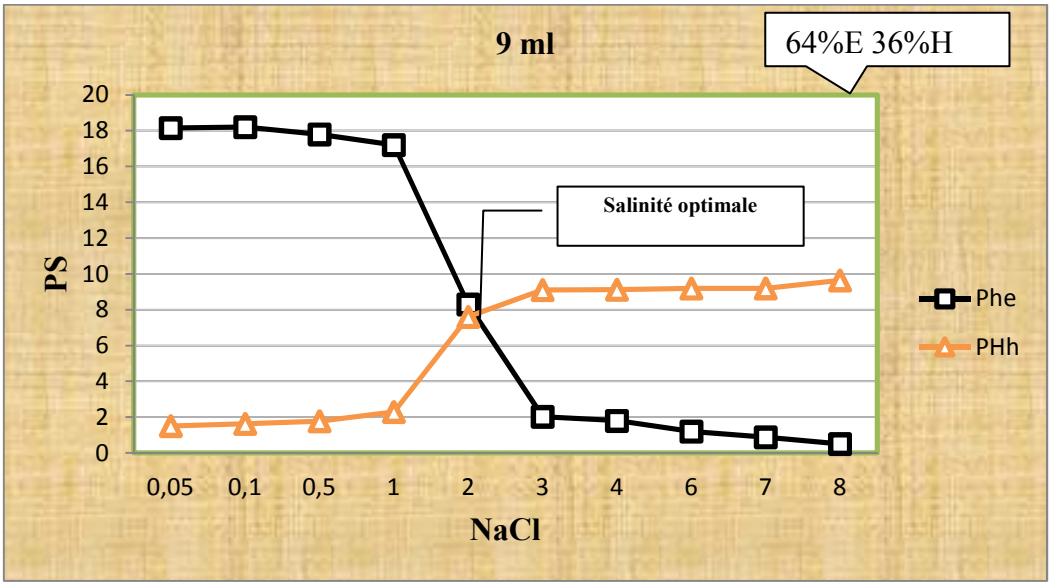
V.3. Paramètres de solubilisation

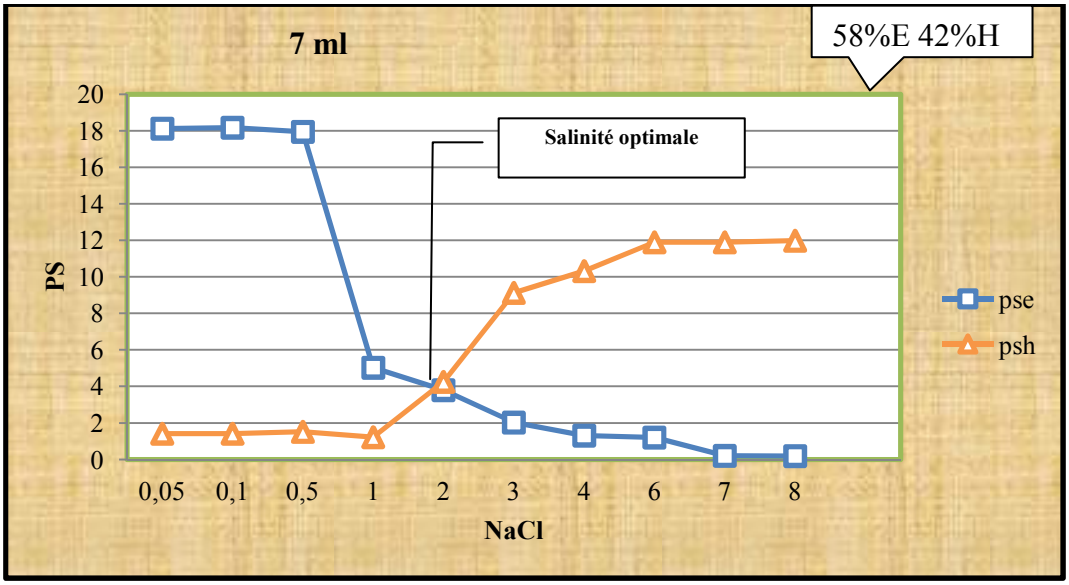
Pour la caractérisation de la capacité de solubilisation des tensioactifs dans des solutions de NaCl de 0.05 à 8% en fraction massique, les paramètres de solubilisation sont couramment utilisés. Healy et Reed [60] ont d'abord introduit les termes de paramètres de solubilisation volumique, $SP=V_i/V_S$ où i désigne l'eau ou l'huile et s se réfère aux tensioactif. Dans notre étude, on utilise le paramètre de solubilisation massique.

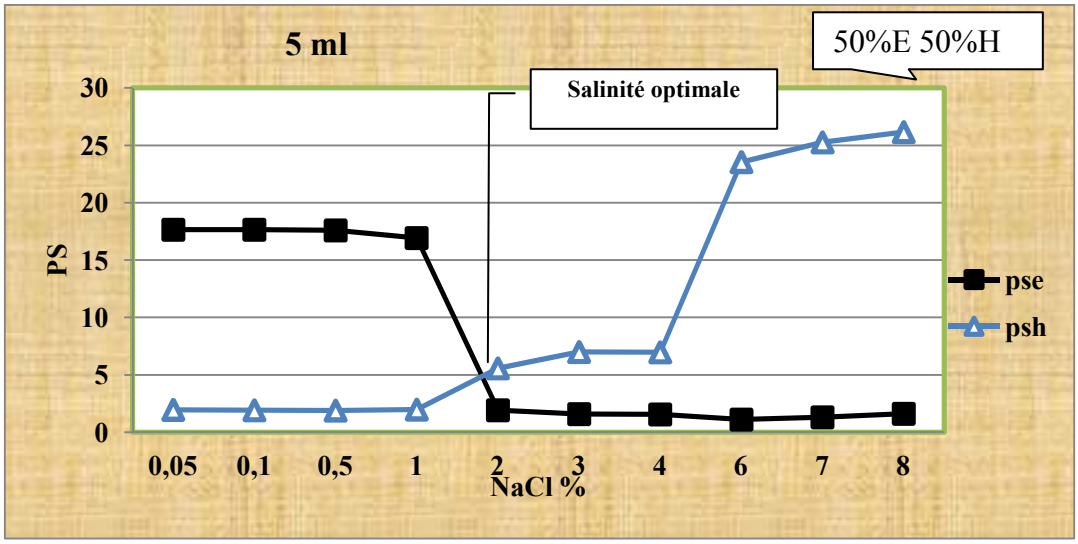
Le paramètre de solubilisation de l'huile est défini comme la masse de l'huile solubilisée divisé par la masse de tensioactif dans la microémulsion m_o/m_s. Dans toutes les formulations, le tensioactif est supposé être totalement dans la phase de microémulsion. De même, le paramètre de solubilisation de l'eau est défini comme étant la masse d'eau solubilisée divisée par la masse de tensioactif dans la microémulsion m_w/m_s.

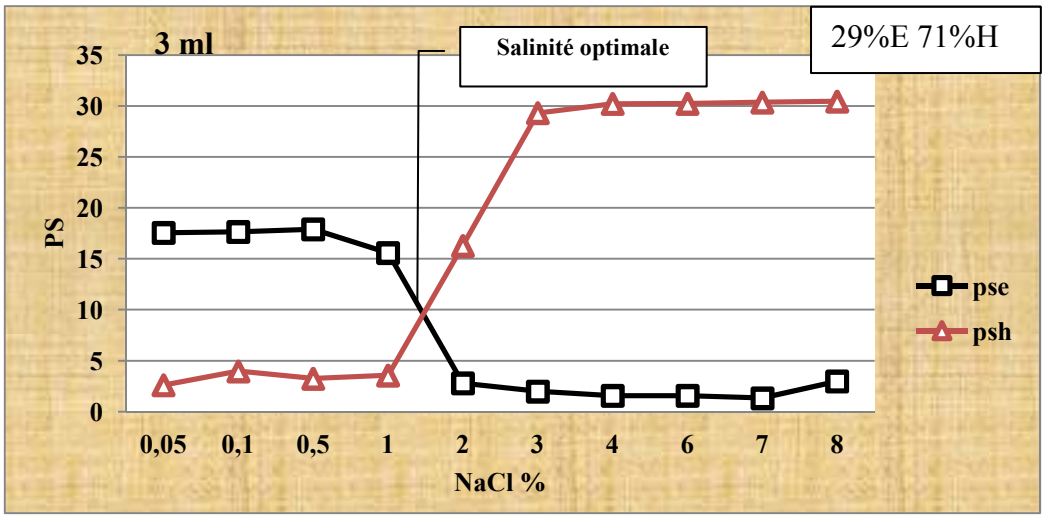
La Figure V.12 illustre le comportement de phase des systèmes en fonction de la salinité en présence de NaCl en utilisant du SDBS afin de caractériser la capacité de solubilisation de tensioactif à température ambiante.

Les résultats expérimentaux montrent que le changement de la salinité de faible à une valeur plus élevée conduit à la transition de la phase de microémulsion à partir de WI, WII via WIII. Pendant la transition, le paramètre de solubilisation de l'huile (SP_H) augmente, tandis que le paramètre de solubilisation de l'eau (SP_E) diminue, comme montré dans la Figure V.12 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 atteignent un maximum ou un minimum ou à proximité de ce point. D'après les résultats de Bera et al. [61.62], la tension interfaciale est minime à la salinité optimale. Donc, l'estimation de ces deux propriétés est un excellent outil économique dans la conception des compositions des microémulsions. On constate également qu'avec une augmentation de la teneur en eau, une augmentation de la salinité optimale. Les paramètres de solubilisation dont la salinité optimale sont sensibles à l'augmentation de la teneur en eau et par conséquent la tension interfaciale. On constate également qu'avec une augmentation de la teneur en eau, une augmentation de la salinité optimale. Les paramètres de solubilisation dont la salinité optimale sont sensibles à l'augmentation de la teneur en eau et par conséquent la tension interraciale.




7 ml
58%E 42%H
Salinité optimale
PS
20
18
16
14
12
10
8
6
4
2
0
0,05 0,1 0,5 1 2 3 4 6 7 8
NaCl
pse
psh


5 ml
50%E 50%H
Salinité optimale
PS
30
25
20
15
10
5
0
0,05 0,1 0,5 1 2 3 4 6 7 8
NaCl %
pse
psh


3 ml
29%E 71%H
Salinité optimale
PS
35
30
25
20
15
10
5
0
0,05 0,1 0,5 1 2 3 4 6 7 8
NaCl %
pse
psh

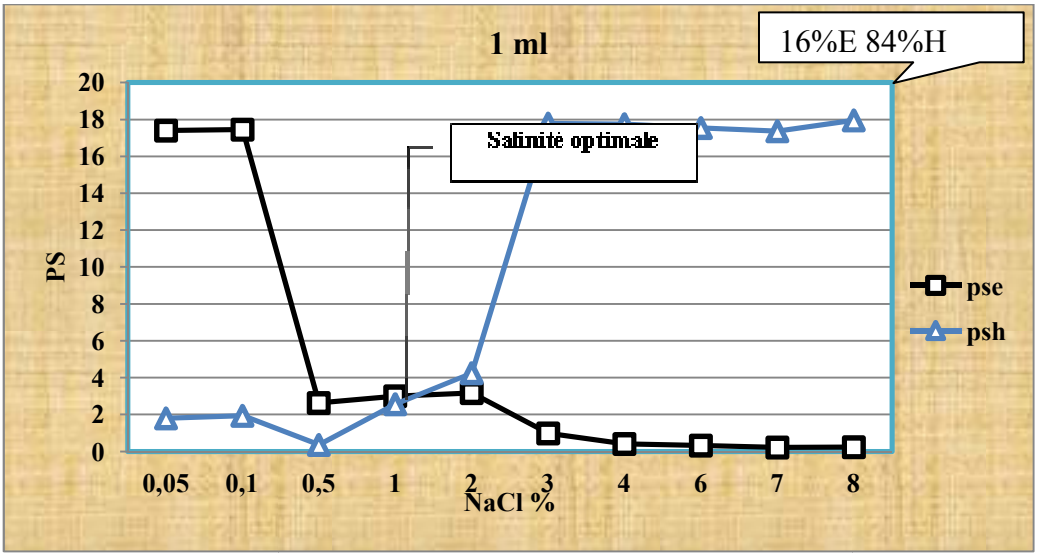


Figure V.12 : Variation de paramètre de solubilisation en fonction de salinité en présence SDBS a différente teneur en eau

V.4. Volumes de phase relative (VPR)

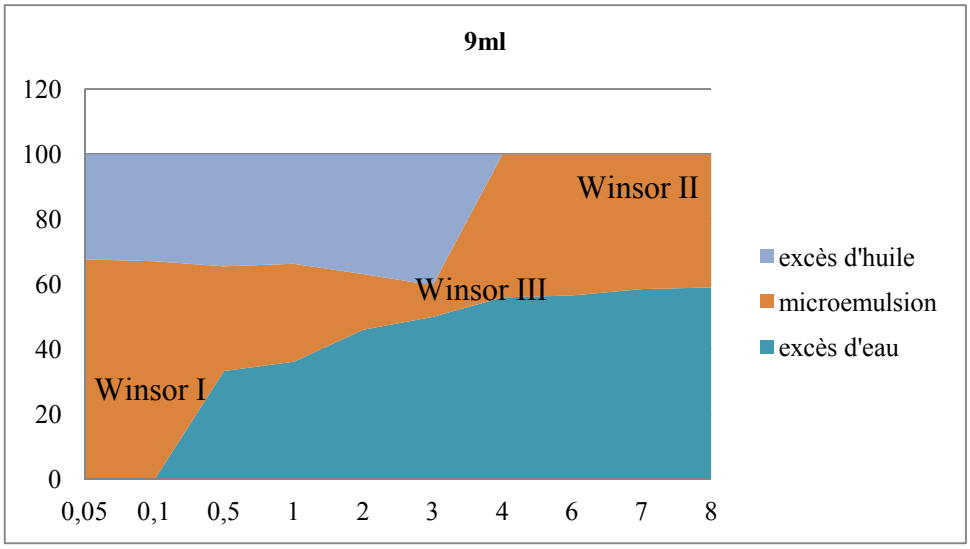
Le volume relatif de chaque phase en fonction de la salinité (balayage de salinité) de tensioactif est représenté dans la figure V.13 respectivement. Ils ont été visualisés dans des tubes à essai, expérimentalement. On constate que les volumes des phases relatives (VPR) du système de microémulsion sont largement affectés par la salinité [60].

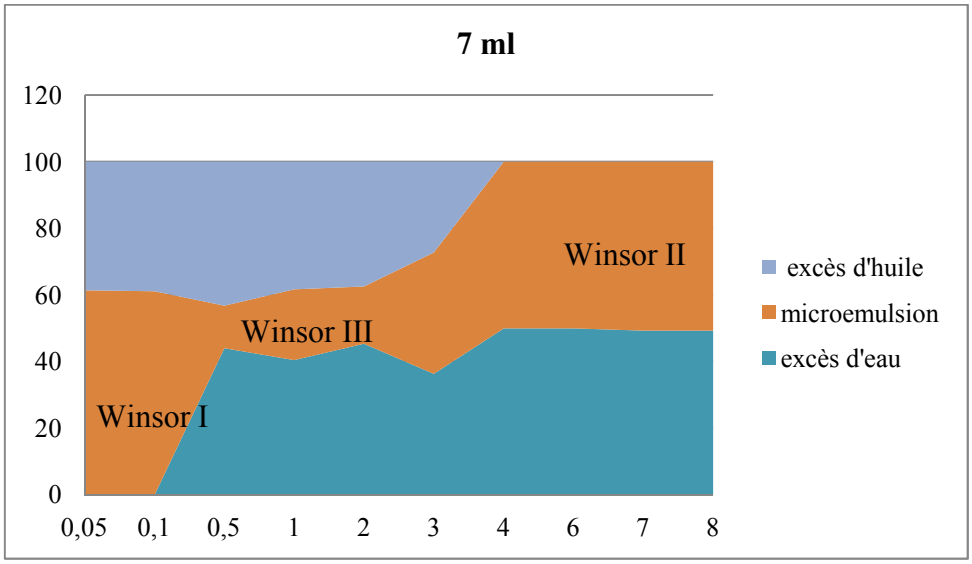
V.4.1. Effet de la salinité

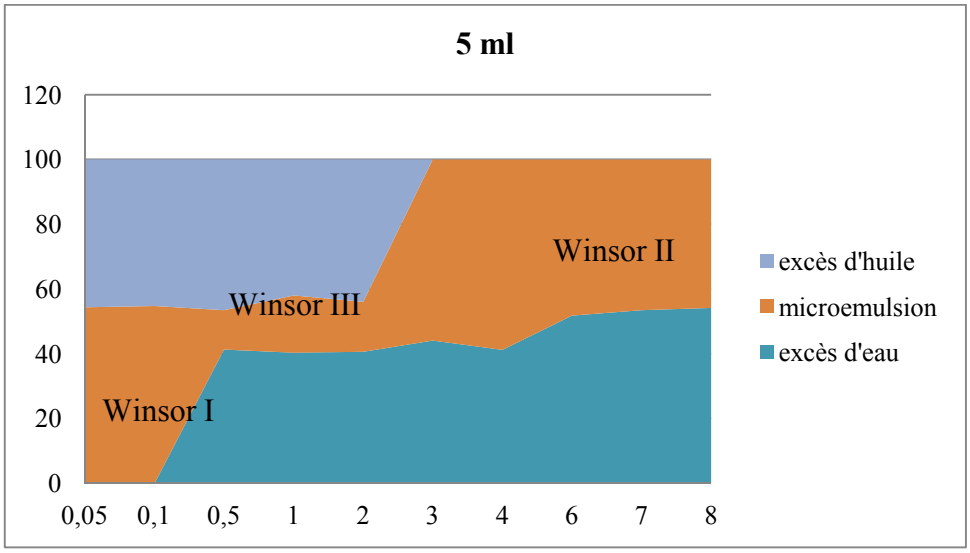
Les figures V.13 illustrent la variation de VPR en fonction de la salinité. Il est clair que dans une région de faible salinité seulement deux phases existent, soit une microémulsion au fond en équilibre avec un excès d'huile en haut, qui représente la structure appelée Winsor I. Avec une augmentation 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.

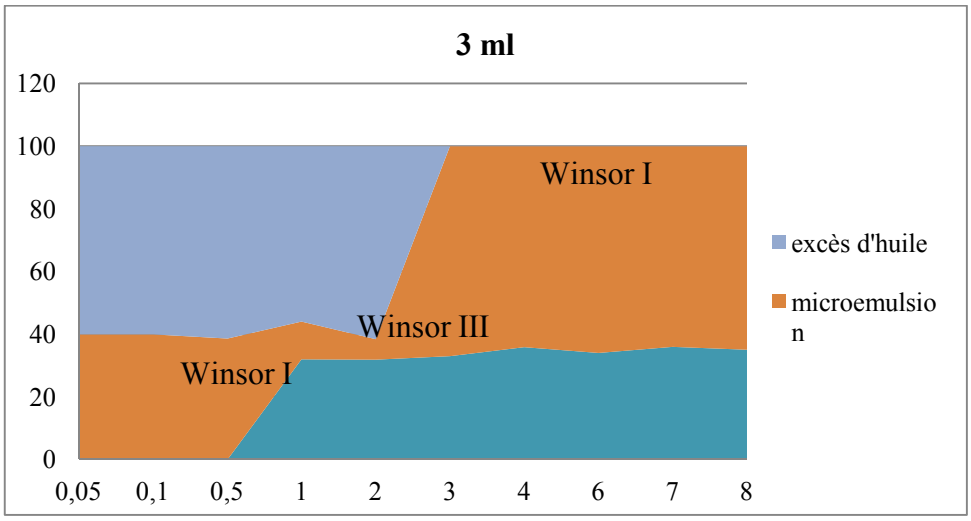
V.4.2. Effet de la teneur en eau

D'après les figures V.13 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 0.05 à 8% en présence du gazole pour le tensioactif, des microémulsions de type Windsor 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.






5 ml
120
100
80
60
40
20
0
0,05
0,1
0,5
1
2
3
4
6
7
8
Winsor II
Winsor III
Winsor I
excès d'huile
microemulsion
excès d'eau


3 ml
120
100
80
60
40
20
0
0,05
0,1
0,5
1
2
3
4
6
7
8
Winsor I
Winsor III
Winsor I
excès d'huile
microemulsio
n

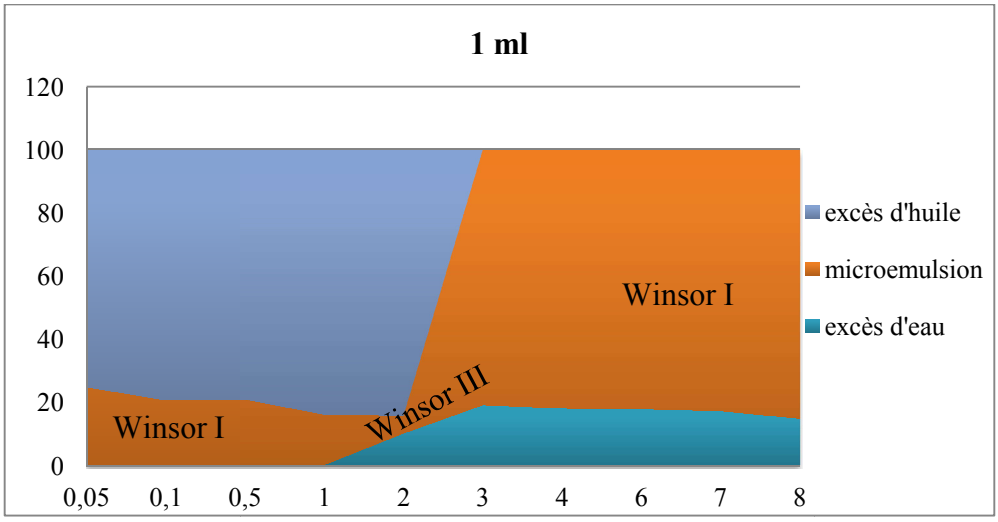
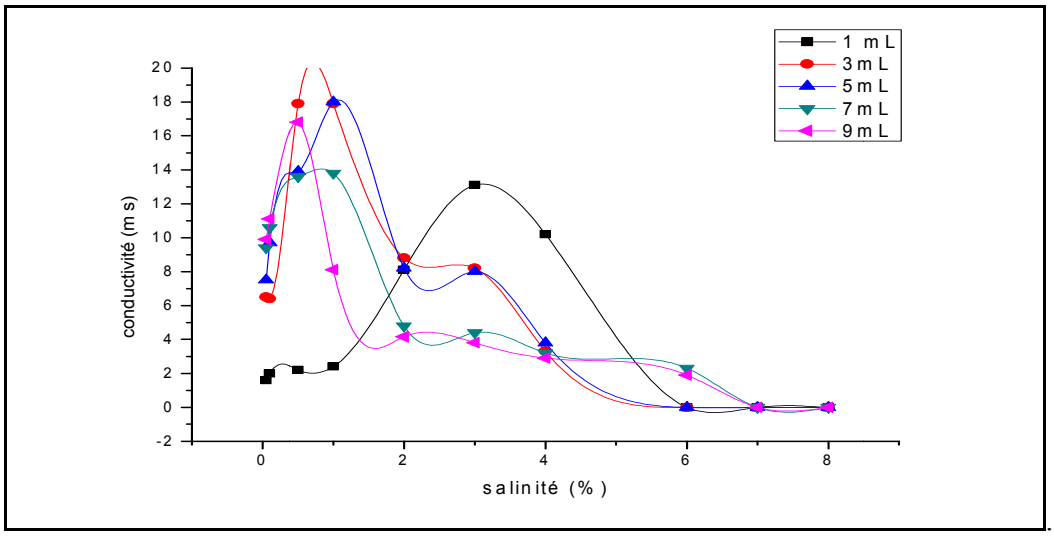


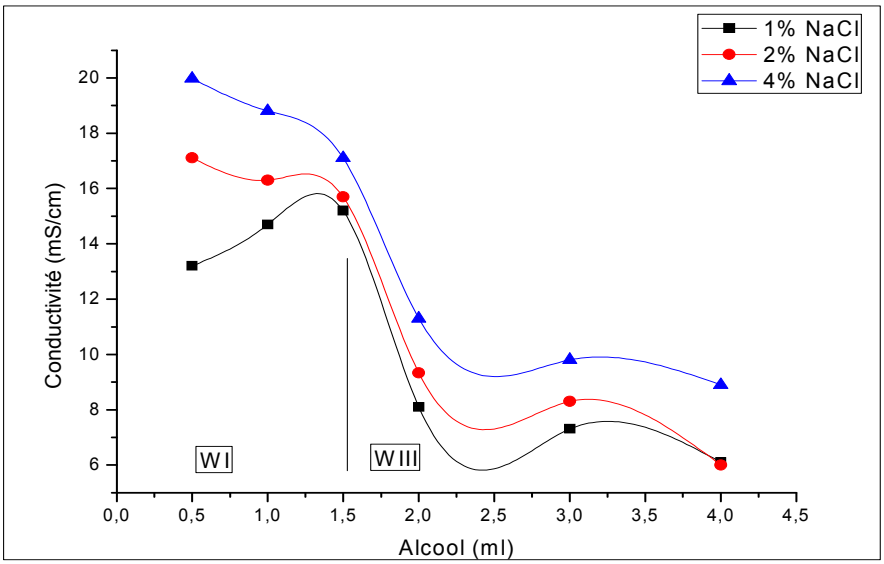
Figure V.13 : Variation de VPR en fonction de la salinité en présence de SDBS à différentes teneurs en eau : A1 37.5% d'eau, A2 50 % d'eau, A3 60 % d'eau

V.5. Conductivité de microémulsion.

La mesure de la conductivité électrique fournie des informations structurelles principalement sur les transitions possibles sur les microémulsions. La FigueV.14 montrent la variation de la conductivité électrique en fonction de la salinité. La Figue V. 15 montrent la variation de la conductivité électrique en fonction du volume d'alcool butanol. La conductivité électrique des microémulsions montre un résultat intéressant avec la variation de la salinité. Avec l'augmentation de la salinité, la conductivité électrique change en fonction des trois structures de Winsor (I, II, III).



Figue V. 14 : Variation de la conductivité électrique en fonction de la salinité en présence de SDBS.



Figue V. 15 : Variation de la conductivité électrique en fonction du volume de butanol en présence de SDBS.

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

CONCLUSION

Des microémulsions composées d'huile de vidange en tant que phase huileuse, de l'eau, et SDBS comme agent tensioactifs et le pentanol, butanol et propanole en tant que co-tensioactifs ont été préparées avec succès.

Le comportement de phases et les propriétés physico-chimiques de microémulsions contenant le dodécyl sulfate de sodium(SDBS)/saumure/pentanol ou butanol ou propanole /huile de vidange et ses changements structurels avec la salinité ont été étudiés. Le balayage de la salinité et la structure des tensionactifs ont un rôle important sur les paramètres de solubilisation et sur les domaines d'existence des microémulsions notamment pour le système Winsor III dans les diagrammes de phase pseudo-ternaire.

Les résultats de la présente étude montrent que la transition de phase a lieu à partir de Winsor I vers Winsor III à Winsor II pour une teneur en sel faible à des valeurs élevés. Ainsi la salinité optimale est de 1% jusqu'a 2%.

Ces systèmes formulés peuvent trouver de nombreuses applications, notamment en récupération assistée du pétrole et dans la remédiation environnementale des sols pollués par les hydrocarbures.

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

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

Références Bibliographiques

[1] 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).

[2] Myriam Dufresne, les technologies de traitement des sols contaminés, thèse de doctorat, université de sherbrooke (2013)

[3] Jean-Miche l BERGU E Assistant. Danielle MÉRIENN E Technicien e supérieur e. La pollution des sols par les hydrocarbures. Service Physique - Géni e urbain Laboratoire régiona l de Rouen. Déc. (1986)

[4] Chitour, C.E. : Physico-chimie des surfaces. Édition. OPU, volume 1 (1979).

[5] Sonia Rouidi, Evaluation de la contamination par les hydrocarbures des sédiments superficiels (fluviaux et marins) de la région de Skikda (nord-est algérien). Analyse statistiques, thèse de doctorat, université badji mokhtar annaba- algerie (2014)

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

[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 dependen ce 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).

[31] Chahrazed GHEZOUALI : INTERACTIONS DES POLYELECTROLYTES COMPLEXESTENSIOACTIFS, mémoire de magister : université de Tlemcen.2010

[32] Cristel ONESIPPE : etude des systemes polyelectrolyte / tensioactif en phase aqueuse et a l'interfaceliquide / gaz _application a l'elaboration de micro – capsules. Thèse de doctorat : Chimie théorique, physique et analytique. Université de Montpellier 2.2005.

[33] 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).,71Holmberg, K.; Jonsson, B.; Kronberg, B.; Lindman, B.: Eds. Surfactants and Polymers in Aqueous Solution 2nd edition; John Wiley & Sons Ltd, Chichester,(2003).].

[34] dr.KHODJA Mohamed, etude des performances et considerations environnementales, le titre de docteur de l'institut national polytechnique de toulouse, 2008

[35] C.N.Moorefield, G.R.Newkome, C.R.Chimie 6,715-724 (2003).15R.S.Dhanikula, P.Hildgen, Bioconjugate Chem. 17,29-41 (2006)

[36] Pr. BENHAMZA Med El-Hocine, PROJET PNR, Nouvelles formulations pour peintures, résines et adjuvants à base de tensioactifs biodégradables, Université 08 Mai 1945 – Guelma

[36] BROCHETTE (P.). – Émulsification. Élaboration et étude des émulsions. [J 2 150] Techniques de l'Ingénieur, Traité Génie des procédés (2000).

[37]. BECHER (P.) éd. – Encyclopedia of emulsion : technology. M. Dekker, New York, 4 vol.(1983-96).

[38] SJÖBLOM (J.) éd. – Emulsions and emulsion ; stability Surfactant Science Series vol. 61, M. Dekker, New York (1996).

[39] T. G. Mason, J. N. Wilking, K. Meleson, C. B. Chang, S. M. Graves, J. Phys. Condens. Matter 2006, 18, R635–R666.

[40] A. Mouret, Nouveaux Milieux Catalytiques Oxydants À Base de Nanoparticules Amphiphiles de Polyoxométallates : Des Émulsions de Pickering Aux Solvants "Verts" (thèse de Doctorat - Université de Lille 1), 2014.

[41] S. Šegota, D. Težak, Adv. Colloid Interface Sci. 2006, 121, 51

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

[43] 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).

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

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

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

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

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

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

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

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

[51] 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).

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

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

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

[55] 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).

[56] 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).

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

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

[58] 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).

[59] 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).

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

[61] 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).

[62] 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).