République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université YAHIA FARES DE MEDEA



Faculté des Sciences et de la Technologie

Département deGénie des Procédés et Environnement

Mémoire de Fin d'Etude pour l'obtention du diplôme de Master en

Génie des Procédés

Option :pollution chimique et gestion environnementale

Thème

Etude de la cinétique de sorption est de désorption des hydrocarbures dans les sols

Réalisé par :

- **Mlle**. GUESSAIMI HANANE
- **Mme**. ACHOURI SOUAD

Proposé et dirigé par :

Mr. RAHAL SOUFIANE

Mr.MOULAI .M

Année universitaire : 2014/2015

Remerciement

Au terme de ce travail nous tenons à faire louange
À «Allah» qui nous a donné la force d'achever cette réalisation.

*Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à notre promoteur : **M.RAHAL SOUFIANE***

Pour ses conseils et son aide précieuse.
Nos s'incères remerciements vont également à tous les enseignants du département de Génie des Procédés qui nous offre tout ce savoir.
Nos gratitudes à tous les membres de jury qui font l'honneur de juger notre travail.
Un grand merci à tous ceux qui ont contribué de prés ou de loin pour l'élaboration de ce projet.
On leurs dit merci de tous notre cœur



Dédicace

Je dédie ce travail

A ma chère famille mon père, ma mère leur soutien durant toute ma carrière, pour

Leur bienveillance,

Leurs efforts constants dans mes études, et pour leur encouragement.

A mes sœurs :

Fatma, Wahiba,Nassira,Karima,Amel,Louiza et mes deux frères : Ilyess, Djamel Ayoub.

Je dédié ce travaille a ceux qui ont supporté moi les aléas delà vie :

A mes amies :

Hanane, Ilhem, Meriem, Hamida, Djawida, Ratiba, Fella, Naziha, Zineb

Amel.

A tous les enseignants du département de Génie de procédés sans exception

PourLeurs efforts fournis durant ces cinq agréables années.

A ma chère binôme Hanane et sa famille.

A l'ensemble des étudiants de ma promotion 2014 /2015.

souad

Dédicace

Je dédie ce travail

A ma chère famille mon père Rabeh, ma mère Fadhila leur soutien durant toute ma carrière, pour Leur bienveillance,

Leurs efforts constants dans mes études, et pour leur encoueragement.

A mes frères :

Souad, Nawel, Ilhem, Meriem, Hassiba.

Je dédié ce travaille a ceux qui ont supporté moi les aléas delà vie :

3ami Soufyane, Aissa et ma famille sans exceptionnelle.

A tous les enseignants du département de Génie de procédés sans exception pour

Leurs efforts fournis durant ces cinq agréables années.

A ma chère binôme Souad et sa famille.

A l'ensemble des étudiants de ma promotion 2014 /2015.

hanane

الملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة قدرة المحاليل السطحية على معدل إزالة التلوث البترولي الموجود في التربة باستعمال عملية الغسل ونفذت عمليات الغسيل في التربة ذات مسامية مختلفة، واثناء عملية الغسل استعملنا المحاليل السطحية دود يسيل سلفونات الصوديوم ودود يسيل سلفونات البنزين والصوديوم وثلاثة أنواع مختلفة من الرما ل مأخوذة من مناطق مختلفة من الجزائر في هذه الدراسة اختبرنا مختلف العوامل التي تؤثر على عملية الغسيل (سن التلوث، نوع المحاليل السطحية، طبيعة التربة، معدل التلوث).

.

أظهرتالنتائجالمتحصلعليهافيهذهالدراسةإمكانيةالمحاليلالسطحيةافيتنظيفالتربةالملوثةبالهيدروكربوناتأنطبيعةالمحاليلالسطحية والخصائصالفيزيائيةللتربةلهاتأثيربالغالأهميةعلىحركيةالقضاءعلىالملوثاتومعدلاتالمعالجة.

في جميع خطوات الغسل معدل إزالة التلوث تتراوح مابين70٪ و100٪

الكلمات الرئيسية. النفط، التربة الملوثة، المحلول السطحي، التنظيف، طريقة الغسيل،دوديسيلسلفوناتالصوديوم،ودوديسيلسلفوناتالبنزينوالصوديوم

Résumé

L’objectif de ce travail est d’étudié le pouvoir des solutions tensioactives sur la dépollution dessols contaminés par pétrole brutependant un procédé de lavage. Les procédés de lavage ont été menés dans un réacteur batch de sol à différente porosités de perméabilité. Nous avons utilisé deux tensioactifs anioniques le dodecyl sulfate de sodium (SDS) et Le dodecyl benzène sulfonatede sodium (SDBS) et trois types de sables de différentes régions de l’Algérie. Dans cette étude nous avons examiné l’effet de divers paramètres (taux de contamination, type de tensioactif, nature de sable et l’Age de contamination) sur l’élimination depétrole par les tensioactifs dans un lavage en batch.

Les résultats obtenus lors de cette étude ont démontré les potentialités des surfactants dans la dépollution des sols contaminés par les hydrocarbures, et que la structure des tensioactifs et les propriétés physico-chimiques des sables a effet primordiale sur la cinétique d’élimination et le taux de dépollution des contaminants.

Mots clés : Hydrocarbures, Sol contaminé, Tensioactif, Dépollution, Procédé de lavage, SDS SDBS.

Abstract

The objective of this work is to study the power of surfactant solutions on contaminated by oil pollution brute pendant a washing process the washing processes were carried out in a batch reactor with different porosities of soil permeability We used two anionic surfactants sodium dodecyl sulfate (SDS) and sodium dodecyl benzene sulfonated (SDBS) and three types of sands from different regions of Algeria. In this study, we examined the effect of various parameters (infection rate, surfactant, nature and sand contamination Age) on the Elimination depétrole by the surfactants in a wash batch.

The results obtained in this study demonstrated the potential of surfactants in cleaning up soil contaminated by hydrocarbons, and the structure of the surfactants and the physic-chemical properties of sands paramount effect on the elimination kinetics and the rate of remediation of contaminants.

Keywords: Hydrocarbon Contaminated soil, Surfactant, Cleanup, washing method, SDS

SDBS.

INTRODUCTION GENERALE.....1

CHAPITRE I. Généralités sur les hydrocarbures

I. 1. Définition des hydrocarbures……..3

I. 2. Origine des hydrocarbures……..3

I. 3. Nature des différents types d'hydrocarbures……..4

I. 3. 1. Composés pétroliers ……4

I. 3. 2. Hydrocarbures biogènes……6

I.4 Pollution de l'environnement par les hydrocarbures…….6

I.4.1 Types de polluants……7

I.4. 2 Evaluation des sites pollués……..7

I.4. 3 Impact des hydrocarbures sur l'environnement... ...…….7

I. 5 Devenir des hydrocarbures dans le sol (cas des hydrocarbures aromatique polycycliques (HAP)……..8

I. 5. 1 Le sol : système polyphasique……...8

I. 5. 2. Sorption des HAP dans le sol……...9

I. 5. 3Définition de la matière organique…….....9

I. 5. 4Mobilité et transport des HAP dans les sols……..9

I. 6 Méthodes de remédiation des sols pollués par les hydrocarbures……..9

I. 6. 1 Traitement par remplacement……10

I. 6. 2 Traitements physico-chimiques…….10

I. 6. 2 .1 Traitements thermiques……10

I. 6. 2.2 Traitements physiques……11

I. 6. 2. 3 Traitements chimiques…….11

I. 6. 3 Traitements biologiques…….....11

I. 4Conclusions……..12

CHAPITRE II : LES TENSIOACTIFS

II.1 Qu'est-ce qu'un tensioactif?.....13

II.1.1 Un peu d'histoire…….....13

II.1.2 Définition……13

II. 2 Classification…….14

II.2.1 Les tensioactifs non ioniques…….15

II.2 .2 Les tensioactifs anioniques…….....16

II.2.3 Les tensioactifs cationiques…….....17

II.2.4 Les tensioactifs amphotères…….....17

II.2.5 Les tensioactifs naturels……..18

II.3 Propriétés……19

II.3.1 Adsorption aux interfaces…….....19

II.3.2 Etude phénoménologique de micellisation……...19

II.3.3 Concentration micellaire critique (CMC)…… 21

II.4 Morphologie des agrégats…….....22

II.4.1 Solubilité…….23

II.4.2 Point de Krafft…….....24

II.4.3 Point de Trouble……25

II.5 Solubilisation……26

II.6 Domaines d'application des tensioactifs ……27

II.6.1 secteur de la détergence…….....27

II.6.2 secteur de la cosmétique……..28

II.6.3 secteur industriel……...28

II.7 Destin des tensioactifs dans le sol …….....29

CHAPITRE III : LES MILIEUX POREUX

III.1 Généralités sur les milieux poreux……31

III.2 Propriétés du milieu poreux……..33

III.2.1 La granulométrie……33

III.2.2 La porosité…….34

III.2.3 La surface spécifique…….....34

III.2.4 La perméabilité……34

III. 3 Caractéristiques physiques d'un milieu poreux……..35

III.3.1 Volume élémentaire représentatif…….....36

III.4 Transport de solutés en milieu poreux de type sol……...38

III.4.1 L'eau en Milieu Poreux…….....39

CHAPITRE IV : MATERIEL ET PRODUIT

IV.1.Introduction…….....40

IV.2.Propriétés des produits utilisés…….....40

IV.2.1 Les tensioactifs…….....40

IV.2.2 Pétrole brut…….....41

IV.2.3 Autres produits…….....42

IV.2.4 Sable…….....43

IV.3 Détermination des propriétés des sables……...44

IV.3.1 Masse volumique absolue…….....44

IV.3.2Granulométrie……45

IV.3.3 Matière organique…….....46

IV.4 Dépollutions……..46

IV.4.1 Lavage en Batch d'un sol pollué par le pétrole …….....46

IV.4.1.1 Méthode ……..……46

IV.4.1.2 Détermination de la demande chimique en oxygène…….....48

IV.4.1.3 Estimation des rendements d'élimination…….....49

CHAPITRE V : **RESULTAT ET DUSCUSSION**

V.1. Introduction……...50

V.2. Détermination de la CMC…….50

V. 3. Propriétés du sol et des produits Utilisés…….51

V.3.1 propriétés physico-chimiques du sol…….....51

V. 3.2 Distribution granulométrique du sol…….....51

V.3.3 Détermination de la masse volumique et de la porosité du sol……...54

V.4. Lavage en batch d'un sol contamine par le pétrole……...55

V.5 Cinétique de désorption…….57

V.5.1 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagrangien)…….....57

V.5.2 Modèle de la cinétique du deuxième ordre…….....58

CONCLUSION……65

REFERENCES BIBLIOGRAPHIE

LISTE DES MATIARES

CHAPITRE II : LES TENSIOACTIFS

Tableau II-1: Classement des tensioactifs …….....15

Tableau II-2 : Classification des tensioactifs en fonction de la nature de leur tête polaire……18

TableauII-3 : Exemples d'applications des tensioactifs dans le secteur industriel…….....28

CHAPITRE IV : MATERIEL ET PRODUIT

Tableau IV.1 : Propriétés du sulfate dodecyl de sodium…….41

Tableau IV.2 : Propriétés du Le dodecyl benzène sulfonate de sodium (SDBS)……41

Tableau IV.3 : Caractéristiques du pétrole……..42

Tableau IV.4 : Propriétés du Le Dichromate de potassium……42

Tableau IV.5 : Propriétés du Sulfate de fer (II) et d'ammonium hexahydraté : sel de mohr ……..43

Tableau IV.6 : Propriétés de l'AcideSulfurique…….43

Tableau IV.7 : Propriétés du Sulfate d'argent…….43

Tableau IV.8 : Propriétés du Sulfate deMercure……43

Tableau IV.9 : Propriétés de l'AcidePhosphorique……43

CHAPITRE V : RESULTAT ET DUSCUSSION

Tableau V.1 : Caractéristiques des agents tensioactifs choisis……51

Tableau V. 2 : propriétés physico-chimique des sables utilisés……..52

Tableau V.3 : Valeurs des masses volumiques et porosités des sables utilisés……...54

Tableau V.4 : Valeurs de la conductivité hydraulique KH et de la perméabilité k…….54

Tableau V.5 : Sable Adrar 1mois de contamination en présence de SDBS et SDS 25g…….62

Tableau V.6 : Sable Adrar 10 mois de contamination en présence de SDBS et SDS 50g…..62

Tableau V.7 : Sable station 10 mois de contamination en présence de SDBS et SDS 50g….62

Tableau V.8 : Sable station 1 mois de contamination en présence de SDS 25g……..63

Tableau V.9 : Sable Ouargla 10 mois de contamination en présence de SDBS 50g……...63

CHAPITRE II : LES TENSIOACTIFS

Figure II-1 : Schéma d'une molécule tensioactive…….. ……...13

Figure II-2 :Principe d'une molécule amphiphile……...…….14

Figure II-3 : Exemple de tensioactif anionique : le dodécyl sulfate de sodium (SDS)……...……... ……..16

Figure II-4 : Exemples de tensioactifs amphotères……..……17

Figure II.5 : Exemples de tensioactifs à base de polyols…….....19

Figure II-6 : Aire optimale pour laquelle les forces opposées (hydrophobes et hydrophiles) sont équilibrées ……..……..20

Figure II-7: Temps de relaxation liés à l'autoassociation des tensioactifs.

(1) adsorption ; (2) désorption…….…….21

Figure II-8 : Evolutions de différentes propriétés physico-chimiques d'une solution en fonction de la concentration en tensioactifs…….....22

Figure II-9 : Exemples de structures formées par des molécules de tensioactif 23

Figure II-10 : Diagramme de phases du système eau-tensioactif ionique……...24

Figure II.11 : Diagramme de phases d'un système eau-tensioactif non ionique……...……25

Figure II-12 : Localisation des solubilisât dans la micelle……...……...27

CHAPITRE III : LES MILIEUX POREUX

FigureIII-1 :Représentation d'un milieu poreux……..31

Figure III-2 :Courbe granulométrique cumulative. Calcul du diamètre efficace, d10 et du diamètre d60. …….……...33

Figure III-3 : Isotropie (a) et anisotropie (b, c, d). Homogénéité (b, c) et hétérogénéité(d)……36

Figure III-4 : Volume élémentaire d'un milieu poreux. …….....37

Figure III-5 : Dimensions d'un VER……...38

CHAPITRE IV : MATERIEL ET PRODUIT

Figure IV.1 : Formule semi développée d'une molécule de SDS……...40

Figure IV.2 : Formule semi développée d'une molécule de SDBS…….41

Figure IV.3 : Le Dichromate de potassium……..42

Figure IV.4 : Sable utilisé……44

FigureIV.5 : Eprouvettes de mesure……45

Figure IV.6 : Série de tamis…….45

Figure IV.7 : agitation pendant (2h 4h, 6h, 8h, 18h 20h)……47

Figure IV.8 : les échantillons……..47

Figure IV.9 : solution tensioactifs (SDS/SDBS)…….48

CHAPITRE V : RESULTAT ET DUSCUSSION

Figure V.1 : Évolution de la tension de surface par rapport à la concentration totale en tensioactif(C)…….51

Figure V.2 : Tamisat et refus de sable station……..52

Figure V.3 : Tamisat et refus de sable Adrar……...53

Figure V.4 : Tamisat et refus de sable Ouargla……53

FigureV.5 : Evolution de désorption de pétrole en présence de SDBS pour une contamination de 10 mois…….55

Figure V.6 : Evolution de désorption de pétrole en présence de SDS pour une contamination de 10 mois…….56

Figure V.7 : Evolution de désorption de pétrole en présence de SDS pour une contamination de 1 mois……...56

Figure V.8 : cinétique 2éme ordre sable Adrar 1mois de contamination…….58

Figure V.9 : cinétique 2éme ordre sable Adrar 1mois de contamination…….59

Figure V.10 : cinétique 2éme ordre sable Adrar 10 mois de contamination……59

Figure V.11 : cinétique 2éme ordre sable Ouargla 10 mois de contamination……....60

Figure V.12 : cinétique 2éme ordre sable station 1 mois de contamination……60

Figure V.13 : cinétique 2éme ordre sable station 10 mois de contamination……..61

Figure V.14 : cinétique 2éme ordre sable station 10 mois de contamination……..61

Figure V.15 : Rendement de Lavage en batch Sable station……64

Liste des abréviations utilisées

ABS: l'alkyle benzène sulfonate

APG: alkyl poly glucosides

APOE: alkyle polyoxyéthylène

APPOE:alkylphénol polyoxyéthylène

ASL: l'alkyle sulfonâtes linéaire

CMC: Concentration micellaire critique

HAP: hydrocarbures aliphatique polycycliques

HLB: balance hydrophile-lipophile

MO: matière organique

MOD: matière organique dissoute

OE:oxyéthylène

SDS: le dodécyl sulfate de sodium

VER: Volume élémentaire représentatif

INTRODUCTION GENERALE

Depuis le siècle dernier et jusqu'à nos jours, l'importance de l'industrie pétrolière n'a cessé de croître et ceci grâce au rôle stratégique et politique que le pétrole joue sur la scène mondiale. **[1]**

Cependant, les effets dévastateurs de cette industrialisation et leur impact ont été évalués sur l'environnement. En effet, de nombreux dégâts réels ont été constatés lors d'accidents (par exemple fuite de pétrole), de rejets ou de déversements volontaires, pouvant entraîner des catastrophes écologiques irréversibles. Les conséquences de ces pollutions écologiques, peuvent avoir un impact soit direct ou indirect, sur la santé humaine et sur l'équilibre des écosystèmes . **[2]**

Par ailleurs, le problème majeur rencontré dans les sols pollués par les produits pétroliers est l'atteinte de la nappe phréatique affectant ainsi la qualité des eaux, d'où la nécessité de leur traitement. **[3]**

Les techniques de remédiation des sols reposent sur des processus physico-chimique sou biologiques. Il existe des techniques modifiant totalement l'intégrité des sols qui sont le plus souvent très coûteuses, c'est le cas de l'excavation, la vitrification, l'incinération…etc. **[4]**

Des techniques largement utilisée pour traiter les sols in situ est le "pompage et traitement", qui consisté en une circulation d'eau dans la zone de pollution, celle-ci étant retraitée en sortie. Cependant, du fait de la faible solubilité des hydrocarbures, les rendements obtenus demeurent faibles, et il est souvent nécessaire d'ajouter des substances supplémentaires pour favoriser leur désorption. Dans la plupart des cas, des co-solvants organiques ou des surfactants sont employés. **[2]**

La plupart des surfactants commercialement disponibles sont d'origine chimique et sont des produits dérivés du pétrole. Ils présentent un risque pour l'environnement car ils sont généralement toxiques et non biodégradables.**[5]**

C'est pourquoi, depuis quelques années, et grâce à l'essor de la biotechnologie les scientifiques sont intéressés à des surfactants produits par des microorganismes : les tensioactifs biologiques ou biosurfactants. Ceux-ci possèdent les mêmes propriétés tensioactives que leurs homologues chimiques, mais ont l'avantage d'être biodégradables, non toxiques et sont également efficaces dans le cas de micro-organismes extrophies à des températures, des pH et des salinités extrêmes.**[6]**

L’objectif de ce travail est d’étudie le pouvoir des solutions tensioactifs et mélange tensioactifs et alcool à éliminer les hydrocarbures présents dans des sols contaminés par le pétrole.

Le mémoire se structure en quatre chapitres :

- Le premier chapitre donne une généralité sur les hydrocarbures et leur impact environnemental, leurs devenirs dans l’environnement, les techniques et méthodes de remédiation des sols.
- Le deuxième chapitre aborde les tensioactifs.
- Le troisième chapitre, présente les principales caractéristiques thermo physiques et hydriques de la structure poreuse.
- Nous terminerons notre étude par une conclusion où sont récapitulés les principaux résultats obtenus.

CHAPITRE I :
LES HYDROCARBURES

I. Généralités sur les hydrocarbures

I. 1. Définition des hydrocarbures

Les hydrocarbures sont des composés organiques dont la formule chimique comprend uniquement des atomes de Carbone (C) et d'hydrogène (H), ils ont pour formule brute CnHm où n et m sont deux entiers naturels **[7]**. On distingue :

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

  De plus, il existe plusieurs enchaînements possibles :
  - ✓ Les hydrocarbures linéaires où chaque atome de carbone n'est lié qu'à deux autres atomes de carbones au plus (ex : allènes).
  - ✓ Les hydrocarbures ramifiés où un ou plusieurs atomes de carbone sont liés à plus de deux autres atomes de carbone (ex : isooctane).
  - ✓ Les hydrocarbures cycliques où la chaîne carbonée se referme sur elle-même (ex : cyclohexane) **[1]**.

I. 2. Origine des hydrocarbures

Les rapides transformations chimiques et mécaniques du pétrole déversé dans l'environnement terrestre, du fait des mécanismes d'altération (évaporatiles hydrocarbures actuels, qui sont produits par des bactéries décomposant la matière organique. Cette production a lieu essentiellement dans les zones humides (tourbières, marais) Les hydrocarbures actuels, qui sont produits par des bactéries décomposant la matière organique. Cette production a lieu essentiellement dans les zones humides (tourbières, marais) on, dissolution, photo oxydation, biodégradation…), sont souvent un obstacle à la détermination de son origine. Par conséquent, si un pétrole ne peut être rapidement analysé après son introduction dans le milieu naturel, son identification devient très difficile **[8]**.

Les hydrocarbures dans l'environnement peuvent avoir plusieurs origines :

Les hydrocarbures fossiles, qui proviennent de la décomposition d'une grande quantité de matière organique coincée entre deux couches sédimentaires. Cela demande des caractéristiques géologiques passées spécifiques ce qui explique la faible quantité de ressources disponibles. **[1]**.

Les hydrocarbures actuels, qui sont produits par des bactéries décomposant la matière organique. Cette production a lieu essentiellement dans les zones humides (tourbières, marais) et en quantité limitée. Le changement climatique pourrait accroitre cette production dans les zones actuellement gelée et relâcher de grandes quantités de méthane dans l'atmosphère terrestre ce qui accentuerait d'autant plus l'effet de serre.

Les rejets industriels et urbains, qui sont les sources d'hydrocarbures pétroliers pyrolytiques **[1]**.

I. 3. Nature des différents types d'hydrocarbures

I. 3. 1. Composés pétroliers

Les pétroles bruts sont constitués de différentes familles des composés dont la composition chimique varie énormément selon leur origine géographique et géologique **[9]**.

Selon **[1]**, Les composés pétroliers peuvent être classés en quatre familles principales qui sont présentés en proportions variables selon l'origine : les hydrocarbures saturés (30 à 70 %), les hydrocarbures aromatiques et poly aromatiques (20 à 40 %), les composés polaires (5 à 25 %) et les asphaltènes (0 à 10 %).

Parmi lesquels, on distingue :

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

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

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

a. **Hydrocarbures aromatiques**

Plusieurs familles d'hydrocarbures aromatiques et poly aromatiques dont le nombre de noyaux varie de 2 à 6 sont présentes dans les pétroles bruts. Ces composés sont dominés par des composés mono-, di- et tri-aromatiques.

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

b. Composés polaires

Cette fraction correspond à des molécules hétérocycliques, telles que :

- Les composés oxygénés : phénols, acides carboxyliques, alcools, aldéhydes,…
- Les composés soufrés : mercaptans, sulfures, disulfures,…
- Les composés azotés : pyridines, quinoléines,…

Les dérivés soufrés sont dans la plupart des cas plus abondants que les composés oxygénés ou azotés.

c. Asphaltènes

Les asphaltènes correspondent à une classe de composés de hauts poids moléculaires, insolubles dans le pentane ou l'hexane. La structure de ces composés est mal connue du fait, d'une part de leur composition chimique complexe (à base de cyclesaromatiques condensés, de naphtéo-aromatiques, de ramifications et

d'hétéroatomes O, N, S), d'autre part de méthodes analytiques difficilement utilisables**.**

Les métaux sont également présents mais à l'état de traces. Les plus abondants sont le nickel, mais du fer, du sodium, du cuivre et de l'uranium ont également été détectés.

I. 3. 2. Hydrocarbures biogènes

Les organismes vivants bios synthétisent des hydrocarbures aliphatiques, aromatiques et Poly aromatiques condensés **[10]**.

Le développement des techniques analytiques (chromatographiques et spectroscopiques) a démontré la complexité de ces composés présents en faibles quantités dans les colonnes d'eau et les sédiments. En effet, la biosynthèse et les mécanismes de transformations (dissolution, évaporation, photo-oxydation, adsorption désorption sur des particules, transformations biologiques, …) conduisent à un mélange de composés dont la spécificité dépend des organismes producteurs et des conditions physicochimiques du milieu.Ainsi, la stabilité de ces composés a fait d'eux des marqueurs biologiques et géochimiques d'une très grande valeur **[10]**.

II. 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 **[11]**.

L'étude de la pollution des hydrocarbures nécessite des dosages très précis ; 200ppb 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 **[11]**.

II. 1. Types de polluants

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

- Les hydrocarbures pétroliers (gasoils, fuels, kérosène, huiles minérales).
- Les déchets d'exploitation du pétrole (boues et résidus d'huiles de forages) [**11]**.

II. 2. Evaluation des sites pollués

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

- Le danger de la source polluante ; lié à la nature des substances polluantes présentes sur le site et à leur quantité.
- Le transfert des substances de la source vers les milieux.
- Une cible : l'Homme seul, ou l'environnement (l'Homme, faune, flore…) [**11]**.

II. 3 Impact des hydrocarbures sur l'environnement

Les impacts de la pollution par les hydrocarbures sont multiples. Les aspects les plus sont les grandes catastrophes très médiatisées [**1]**.

Les sols contaminés par les hydrocarbures présentent un danger lors d'un contact direct avec l'Homme ou l'animal ou lors de leur transfert dans la chaine alimentaire C'est le phénomène de bioaccumulation avec le piégeage par les végétaux et les animaux des polluants ou de leurs produits de dégradation jusqu'à des teneurs atteignant les seuils de toxicité **[1]**.

Au niveau de la phase gazeuse du sol, les risques sont réels avec la présence de substances volatiles : émanations toxiques, incendies et explosions avec des produits inflammables et explosifs en atmosphère confinée **[12]**.

I. 5 Devenir des hydrocarbures dans le sol (cas des hydrocarbures aromatique polycycliques « HAP »)

I. 5. 1 Le sol : système poly phasique

Le sol peut être défini comme la couche supérieure de la croûte terrestre composée de particules minérales, de matière organique, d'eau, d'air et d'organismes. Du point de vue pédologique, le sol représente la partie des formations naturelles superficielles soumises aux processus pédologiques et subissant des évolutions plus ou moins importantes de la composition chimique et de la constitution minéralogique. Le sol résulte de l'évolution de la roche mère sous-jacente transformée en surface par divers facteurs (climat, nature de la roche, activité biologique…) [**2]**.

Le sol est donc un système hétérogène et complexe. Il est composé d'une phase solide représentée par les particules du sol, une phase liquide représentée par l'eau du sol (qui peut être enrichie en de nombreux composés et particules) et une phase gazeuse constituée par l'air emprisonné dans le sol [**2]**.

Les deux fractions intervenant principalement dans la sorption des HAP sont :

La fraction minérale, qui est principalement constituée de minéraux primaires (quartz, feldspaths, micas …), de minéraux secondaires et les oxydes métalliques ou les argiles **[13]**.Généralement, cette fraction n'intervient pas ou peu dans la sorption des HAP sauf quand la teneur en carbone organique du sol est faible **[14].**

La fraction organique, qui est formée en grande partie de cellulose et d'hémicellulose, de lignine et de tanins en plus faibles pourcentages, venant du matériel décomposé. Cette matière organique (MO) contient également de petites quantités de protéines et des fragments d'hydrates de carbone, des composés aminés, phénoliques ou aromatiques issus de l'activité biologique **[15]**.

D'autres types de molécules peuvent entrer dans la composition de la MO du sol, tels que les acides gras, qui sont incorporés à la matrice organique par estérification **[16]**.

III. 2. Sorption des HAP dans le sol

III. 2. 1 Définition de la matière organique

La matière organique est la partie non vivante de la fraction organique du sol. Elle est constituée d'un mélange hétérogène de résidus de décomposition microbienne et de matière organique fraîche **[17]**.

La minéralisation de la MO est un processus continu, mais les différentes phases de décomposition engendrent de nombreux produits de dégradation. Ainsi, on distingue la litière, qui est une fraction de la MO faiblement décomposée, et l'humus qui représente la MO transformée et qui est généralement incorporée à la phase minérale du sol **[13]**.

III. 2. 2 Mobilité et transport des HAP dans les sols

Bien que les HAP soient fortement sorbes aux couches superficielles riches en MO, ils sont également retrouvés dans les couches plus profondes du sol, caractéristique d'un phénomène de lessivage. Le partage des HAP entre le sol, l'eau du sol et la matière organique dissoute (MOD) est crucial pour observer le lessivage **[18]**.

Il peut y avoir une contamination des eaux souterraines par les HAP suite à leur lixiviation à travers les sols, surtout quand ils sont accompagnés de solvants organiques mobiles [**19].**

IV Méthodes de remédiation des sols pollués par les hydrocarbures

Plusieurs techniques de traitement ont vu le jour afin de tenter de restaurer les sites pollués classés dangereux pour les écosystèmes et la santé humaine **[4]**.

L’intérêt d’une méthode se mesure à son efficacité, à son coût, à la facilité de sa mise en œuvre, à la qualité du sol obtenu après traitement ainsi qu’à la facilité de retraitement des sous- produits générés [**4]**.

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

Le choix de la filière obéit à des impératifs technologiques (moyens disponibles, volume à traiter, nature du sol et objectifs à atteindre) et économiques **[20]**.

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

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

En outre, la technique de dépollution ne doit pas être plus polluante que le résultat de la pollution (pas de transfert de polluant) [**21]**.

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

IV. 1 Traitement par remplacement

Historiquement, il s'agit de la première méthode employée : on décape le sol contaminé sur toute l'épaisseur polluée et on remplace la terre polluée par la terre saine prélevé ailleurs [**21]**.

Outre les coûts de transport que cela induit, les couts liés au retraitement ou au stockage de la terre contaminée sont proportionnels au volume déplacé, qui dépend directement de la surface et de la profondeur de la zone polluée [**1]**.

IV. 2 Traitements physico-chimiques

IV. 2. 1 Traitements thermiques

Dans les techniques basées sur un traitement thermique, la chaleur est utilisée pour modifier physiquement ou chimiquement les polluants [**2]**.

Deux techniques ex-situ sont utilisées, l'incinération et la désorption, et sont employées pour la décontamination des sols pollués par les produits organiques. Ces technologies consistent à utiliser les hautes températures pour détruire les polluants en CO2, H2O et plus différents autres résidus de combustion [**2]**.

L'incinération se réalise en deux étapes ; une première à 400°C, dite de volatilisation et une seconde dite de destruction à une température supérieur à 1000°C. L'incinération est la seule technique qui détruit réellement les polluants. Cependant, cette technique est extrêmement coûteuse et les fumées toxiques qui se dégagent lors de la combustion nécessitent d'importants traitements qui engendrent des surcoûts [**2]**.

IV. 2. 2 Traitements physiques

Les traitements physiques constituent la majorité des techniques mises en œuvre actuellement ; elles consistent à séparer et concentrer les polluants, sans les modifier ou les détruire. Les procédés d'adsorption sur charbon, d'extraction, de lavage et de confinement sont les plus souvent utilisés [**12]**.

IV. 2. 3 Traitements chimiques

Les méthodes chimiques telles que l'oxydation ou la neutralisation ont pour but de détruire les polluants ou de les transformer en une forme moins nocive pour l'environnement, en provoquant des réactions chimiques entre le polluant et le réactif ajouté. Ils peuvent être applicables in-situ ou après excavation des sols [**4]**.

La majorité des procédés de traitements chimiques exigent que les sols soient sous forme de boues où les contaminants soient mobilisés dans un milieu liquide **[2]**.

IV. 3 Traitements biologiques

Les procédés biologiques permettent de dégrader les polluants par l'action de microorganismes (bactéries, champignons…). Ils peuvent être utilisés seuls ou en complément d'une autre technique. La décontamination par voie biologique consiste donc à stimuler un phénomène naturel pour en augmenter le rendement afin de détruire le polluant organique qui sera utilisé comme source de carbone [**22]**.

La décontamination se fait in situ en introduisant dans le sol les éléments nécessaires au développement de la biomasse ou bien ex situ en traitant le sol excavé [**22]**.

Pour la dégradation des hydrocarbures, différents micro-organismes sont utilisés tels que Arthrobacter, Novocardiaou Pseudomonas. Si la flore locale est inadaptée à la dégradation des polluants ou est peu abondante, des souches bactériennes performantes allochtones peuvent être ajoutées au sol [**22]**.

Les procédés de traitements biologiques sont : le bioventing, le biosparging, le pompage et traitement, le traitement bioréacteur (bioslurry) et le traitement en tas (biotertre, les andains et landfarming) [**23]**.

V. Conclusions

La problématique des sols contaminés par les HAP étant de plus en plus préoccupante, l'ADEME (2003) a mis en place un "Guide Méthodologique pour la sélection de techniques et l'évaluation de leurs performances". Ce guide répertorie l'ensemble des techniques envisageables pour traiter les sols pollués par divers contaminants (HAP, métaux lourds…) et fournit des exemples de rendements obtenus au cours de traitements. Pour les HAP, il existe de nombreuses méthodes permettant de traiter les sols. Le choix des techniques dépend du type de pollution (étendue, profondeur, ancienneté…), des objectifs visés, des impératifs législatifs, des conditions de terrain et des coûts économiques. Ces techniques sont plus ou moins efficaces et aucune ne présente que des avantages ou des inconvénients.

- Les techniques par pompage sont faciles à mettre en œuvre et fournissent des rendements satisfaisants mais leurs durées sont longues. Leur principal inconvénient repose sur le risque de dissémination de la pollution.
- Les techniques de confinement, stabilisation, incinération et vitrification sont efficaces mais présentent un inconvénient majeur, la dégradation de la qualité des sols, qui les rend impropres pour une future utilisation.
- Les techniques biologiques semblent être prometteuses, mais elles nécessitent des durées de traitement élevées, les sous-produits formés au cours de la dégradation microbienne peuvent présenter un risque de toxicité.

  Il est à noter que les rendements de ces techniques sont en général largement améliorés par l'utilisation de tensioactifs. Les tensioactifs chimiques souvent utilisés jusqu'ici pourraient être délaissés au profit de tensioactifs d'origine biologique, qui possèdent les mêmes propriétés, sans être toxiques.

CHAPITRE II :
LES TENSIOACTIFS

I.Qu'est-ce qu'un tensioactif?

I.1 Un peu d'histoire…

Parmi tous les tensioactifs que nous connaissons aujourd'hui, le plus ancien est le savon. Les premiers utilisateurs de savon auraient été les Sumériens en 2500 av. J.C. Ils fabriquaient les pains de savon à partir d'huiles végétales ou animales, de cendre d'os ou de bois et d'extraits de plantes parfumées. L'apparition du savon, tel que nous le connaissons aujourd'hui, aurait eu pour cadre la ville de Savone, en Italie, d'où il tire son nom. Pendant des siècles, le savon servait d'onguent, de cosmétique, de remède. Il faut attendre le Moyen-Age pour que le savon soit utilisé pour laver le linge. Il restera pendant longtemps un produit de luxe et deviendra accessible à toutes les bourses qu'au tournant du XXème siècle. C'est en 1916 que le premier détergent complètement synthétique, le « Nekal a », fut créé en Allemagne (Mathis 1992). A partir des années 50, le savon se voit remplacé par des tensioactifs de synthèse dans les formulations détergentes (Noiret and al. 2002). Les tensioactifs, tels que nous les connaissons aujourd'hui, sont donc relativement récents.

I.2 Définition

Une molécule possède des propriétés tensioactives lorsqu'elle est constituée de deux parties de polarités différentes : l'une constituée d'une chaîne hydrocarbonée qui présente un caractère hydrophobe ou lipophile ; l'autre présente un caractère hydrophile et contient des hétéroatomes (O, P, S ou N) (Figure II-1).

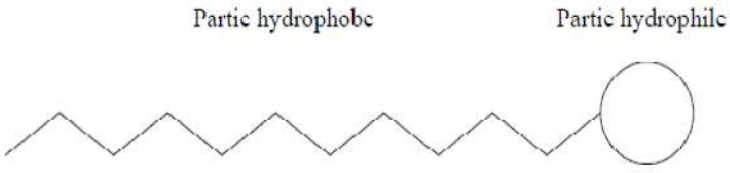


Figure II-1: Schéma d'une molécule tensioactive

Les composés tensioactifs ou agents de surfaceou encore surfactifs, appelés en anglais surfactants, ont la propriété de s'absorber aux interfaces, et donc de diminuer la tension interfaciale eau/huile afin de permettre la dispersion des deux liquides non miscibles (augmentation de l'aire de l'interface). Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles (figure II-2) : ils possèdent une partie polaire et une partie apolaire. La partie

polairehydrophile, lipophobe, présente une affinité pour l'eau (soluble dans l'eau). La partie apolaire hydrophobe, lipophile, présente uneaffinité pour les huiles (soluble dans l'huile).

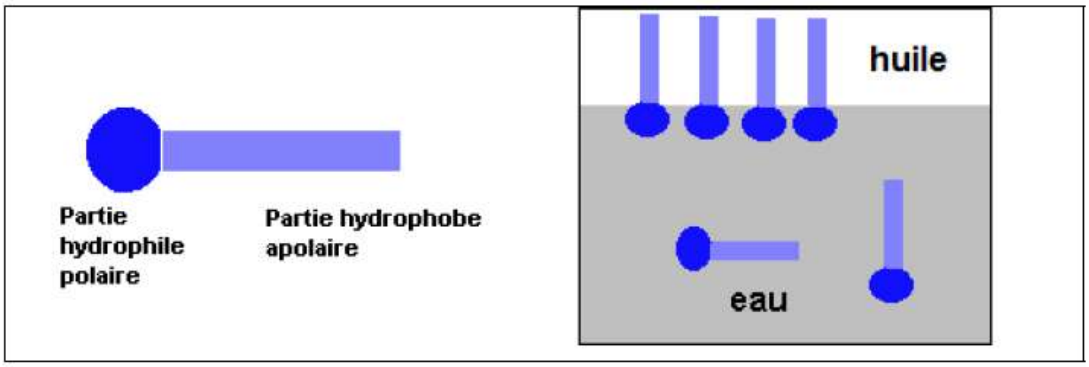


Figure II-2. Principe d'une molécule amphiphile

La partie lipophile est constituée par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonée(s) aliphatique(s), linéaire(s) ou ramifiée(s), ou aromatique(s) ou encore alkylaromatique(s). Le caractère hydrophobe de la partie hydrocarbonée varie avec lenombre d'atomes de carbone, le nombre d'insaturations et les ramifications. En règle générale, le caractère hydrophobe croît avec le nombre d'atomes de carbone et diminue avec le nombre d'instaurations**[24]**. La partie hydrophile, ou tête polaire, est constituée par un ou plusieurs groupements polaires (s), ionique (s) ou non ioniques (s).Les agents tensioactifs sont classés en fonction de la nature de la partie hydrophile puisque celle-ci gouverne leurs propriétés .

II. Classification

Il existe différentes classifications possibles des tensioactifs. Ils peuvent être classés en fonction :

- de la nature de leur tête polaire (non ionique, anionique, cationique ou amphotère)



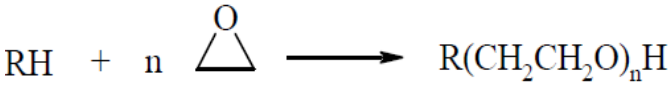
Partie lipophile	Tête hydrophile
apolaire chaîne hydrocarbonée $C_4 - C_{30}$	polaire ionique ou non ionique
Aliphatique : – linéaire – ramifiée – insaturée Aromatique Alkylaromatique Origine : – pétrochimie – huiles végétales – graisses animales	Anionique – $CO_2^-M^+$ – $OSO_3^-M^+$ – $SO_3^-M^+$ – $(RO)_n PO_{4-n}^{(3-n)-}(3-n)\,M^+$
	Cationique – $(R)_n NH_{(4-n)}^+, X^-$ – $R_4 N^+, X^-$
	Zwitterionique – $\overset{+}{N}$ ~~~ CO_2^- – $\overset{+}{N}$ ~~~ SO_3^-
	Non ionique – OR, $-OH$, $-CO_2R$, $-CONHR$ – $(CH_2-CH_2-O)_n-$ polyol

Tableau II-1. Classement des tensioactifs **[24]**.

- de la longueur de la partie lipophile qui permet de classer les tensioactifs en agents mouillants (C8-C10), détergents (C12-C16), émulsionnants ou adoucissants (C18-C22) (Noiret and al. 2002).
- de leur origine, naturelle ou synthétique

II.1 Les tensioactifs non ioniques

Ces agents de surface ne donnent aucun ion en solution aqueuse (Bonnevie 1998). Leur caractère hydrophile provient de la présence, dans leur molécule, de groupement polaire de type éther, alcool, carbonyle ou même amine. 90% de ces tensioactifs sont obtenus par polycondensation de molécules d'oxyde d'éthylène sur un composé à hydrogène mobile, selon la réaction générale :



Les autresproduits tensioactifs non ioniques sont principalement :

- des esters de polyols : esters de sorbitanne, de glycérol, de polyglycérol, de sucre…
- des éthers de polyols : éthers de glucose
- des alcanolamines

II.2 Les tensioactifs anioniques

Les tensioactifs anioniques possèdent une tête hydrophile contenant une charge négative. Il existe les sels d'acides carboxyliques (RCO 2-M+), les alkyles sulfates (ROSO3-M+), les sulfonates (RSO3-M+) et les phosphates (ROPO(OH)OM+)10. Le SDS est couramment utilisé comme agent dénaturant dans les études de « unfolding-refolding » des protéines membranaires 11. Les sels de l'acide biliaire sont plus doux que les détergents ioniques à chaîne linéaire12



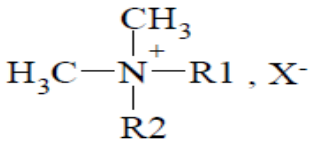
Figure II-3 : Exemple de tensioactif anionique: ledodécylsulfate de sodium (SDS).

Ces composés possèdent un ou plusieurs groupes fonctionnels s'ionisant en phase aqueuse pour donner des ions chargés négativement. Ces composés peuvent être subdivisés en trois principaux groupes **[25]** :

- les savons dont la partie hydrophile est un sel de sodium ou de potassium d'un acide carboxylique.
- les composés sulfonés de formule générale RSO3 -Na+ qui constituent la première matière tensioactive la plus utilisée dans les formulations détergentes.
- les composés sulfatés proviennent de la sulfatation d'un alcool. Ils ont un pouvoir moussant très élevé mis à profit dans la préparation des shampoings et des bains moussants. Les alcools gras sulfatés ont pour formule générale ROSO3-Na+.

II.3 Les tensioactifs cationiques

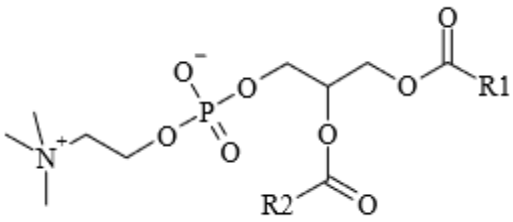
Ces composés possèdent un ou plusieurs groupements s'ionisant en solution aqueuse pour donner des ions tensioactifs chargés positivement. Les plus répandus sont les dérivés des amines quaternaires aliphatiques de la forme :



R1, R2 = alkyl, aryl

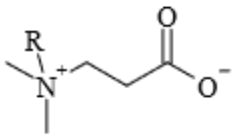
II.4 Les tensioactifs amphotères

La recherche de nouveaux produits a naturellement conduit le chimiste à associer les charges anioniques et cationiques dans une seule et même espèce chimique appelée « zwitterionique». Selon le pH, elles peuvent libérer un ion positif ou négatif. Les tensioactifs amphotères ont une balance hydrophile-lipophile (HLB) élevée. Ils sont donc utilisés comme détergents. Ils présentent un caractère moins agressif que les tensioactifs anioniques et sont recommandés pour les peaux fragiles. Les dérivés de la bétaïne et les phospholipides sont les tensioactifs zwittérioniques les plus rencontrés (Figure II-4).



R1 et R2 : chaîne aliphatique

exemple de phospholipide



cétylbétaïne

exemple de dérivé de la bétaïne

Figure II-4 : Exemples de tensioactifs amphotères

	Exemples de tensioactifs	Principales propriétés et applications
Anioniques	savons ($RCOO^-$) carboxylates (RCO_2^-) sulfonates (RSO_3^-)	agents nettoyants (détergents) agents moussants
Non ioniques	éthoxylates polyols alkylpolyglucosides (APG)	émulsifiants mouillants non irritants (produits de soin de la peau)
Cationiques	amines (R_3NH^+) ammoniums quaternaires (R_4N^+) esters d'ammonium quaternaire	adoucissants textiles émulsionnants, bactéricides shampoings
Amphotères	bétaïnes phospholipides	moussants détergents peu irritants (hygiène corporelle)

Tableau II-2 : Classification des tensioactifs en fonction de la nature de leur tête polaire

II.5 Les tensioactifs naturels

Le terme de tensioactif naturel est ambigu. Pris au sens strict, un tensioactif naturel est issu de ressources naturelles. Cette source peut être d'origine animale ou végétale. Les tensioactifs naturels doivent être obtenus par des procédés de séparation tels que l'extraction, la précipitation ou la distillation qui n'introduisent pas de pollution. Aucun procédé de synthèse organique ne doit être réalisé. En réalité, il y a très peu de tensioactifs qui remplissent ces conditions. Les phospholipides, tels que les lécithines, obtenues à partir du soja ou du jaune d'œuf, sont les meilleurs exemples de tensioactif réellement naturel. Le facteur limitant la production de ces tensioactifs naturels est leur coût de production beaucoup plus élevé que celui des tensioactifs synthétiques aux propriétés équivalentes, car ces produits sont généralement présents en faibles quantités et les procédés de séparations sont laborieux.

Les termes de tensioactif naturel et de biotensioactif sont donc souvent utilisés dans un sens plus large. En effet, les tensioactifs synthétisés à partir de matière première naturelle sont généralement qualifiés de naturels. Ainsi un tensioactif dont l'une de ses parties, hydrophobe ou hydrophile, est obtenue à partir d'une source naturelle est appelé tensioactifnaturel ou biotensioactif. Par la suite, ces termes seront utilisés au sens large (Holmberg, 2001).

Les principaux tensioactifs naturels commercialisés sont soit dérivés de polyols comme les alkylpolyglucosides (APG), les sucroesters et les alkylglucamides (Figure II -5) ; soit dérivés d'acides aminés. Les tensioactifs dérivés de polyol sont non ioniques, contrairement aux dérivés d'acides aminés

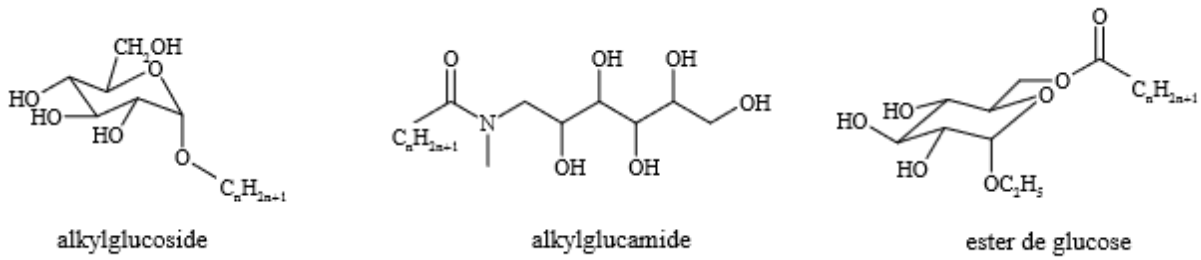


Figure II.5 : Exemples de tensioactifs à base de polyols

III.Propriétés

III.1 Adsorption aux interfaces

Un tensioactif est un composé chimique qui, dissous ou dispersé dans un liquide, possède la propriété surprenante de s'adsorber aux interfaces, ce qui détermine un ensemble de propriétés physico-chimiques d'intérêt pratique. En effet, cette adsorption conduit à deux types d'effets distincts intervenant séparément ou simultanément : diminution d'une ou plusieurs forces de liaisons aux interfaces du système d'une part, stabilisation des interfaces par formation de couches adsorbées qui s'opposent mécaniquement à toute diminution de l'aire interfaciale et à leur disparition d'autre part. Ces deux facteurs provoquent habituellement un abaissement de la tension superficielle du solvant **[24]**.

De plus, on peut ajouter que les molécules tensioactives modifient non seulement lespropriétés de la surface mais également les interactions entre les surfaces.

III.2 Etude phénoménologique de micellisation

Agrégats se forment seulement lorsqu'il y a une différence entre l'énergie (decohésion) du système renfermant des molécules dans un agrégat et l'énergie (de cohésion) dusystème renfermant uniquement des molécules sous la forme monomères dissous. D'un pointde vue thermodynamique, les forces majeures qui gouvernent le phénomène de micellisationdes molécules tensioactives en solution sont principalement les forces hydrophobes

chaîneshydrocarbonées-eau, qui forcent les molécules à s'associer, et les forces hydrophilesioniquesou stériques entre les têtes hydrophiles, qui forcent les molécules à demeurer encontact avec l'eau. Ces deux forces, hydrophiles (habituellement répulsives) et hydrophobes(attractives), sont opposées et agissent principalement dans la région "interfaciale": la forcehydrophobe tend à diminuer la région interfaciale (ou aire occupée par une molécule exposéeau solvant) alors que la force hydrophile tend à l'augmenter **[26] [27].[28]**. L'aire qu'occupera une molécule à la surface d'unagrégat, aire optimale, correspond au minimum d'énergie libre d'interaction (Figure II-6).

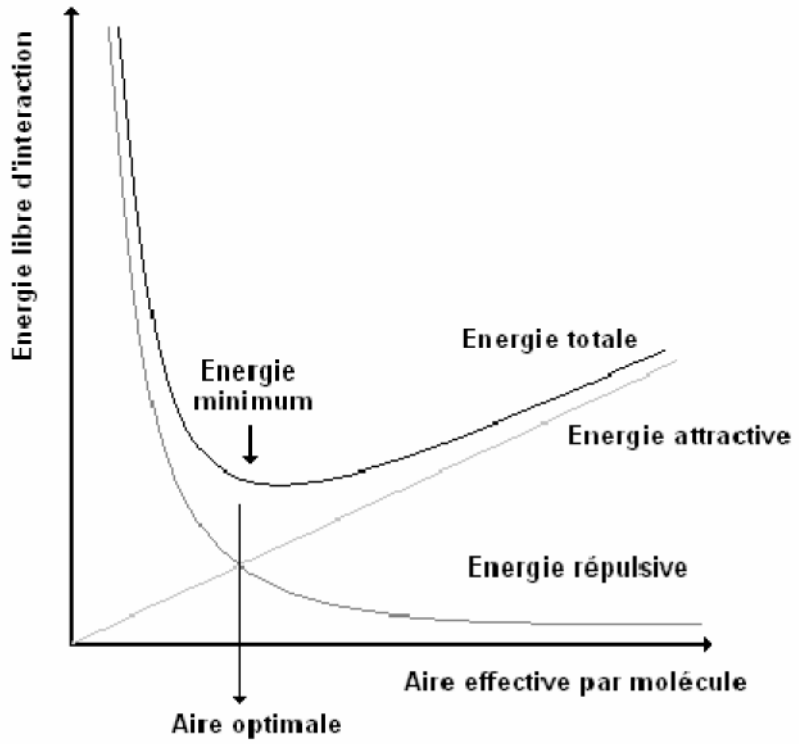


Figure II-6 : Aire optimale pour laquelle les forces opposées (hydrophobes et hydrophiles) sont équilibrées **[27]**.

La cinétique de relaxation micellaire est associée à la fois à l'équilibre dynamiqueentre les monomères et les agrégats dans la solution (τ1) (temps requis pour qu'un monomèresoit attaché ou détaché d'une micelle) et au temps de vie micellaire (τ2), comme le montre la(Figure II-7). Ce dernier correspond au temps moyen que mettent les micelles à se couper et à serecombiner continuellement pour maintenir un niveau constant de monomères en solution. Engénéral, le temps de vie moyen d'un monomère dans une petite micelle est très court (de 10-5à 10-3 s) tandis que τ2 varie typiquement entre 1ms et des dizaines de secondes selon lesystème **[29]**. Des études rhéologiques détaillées donnent accès à ladynamique de systèmes

micellaires, dynamique que l'on peut contrôler en jouant sur desparamètres moléculaires et thermodynamiques.

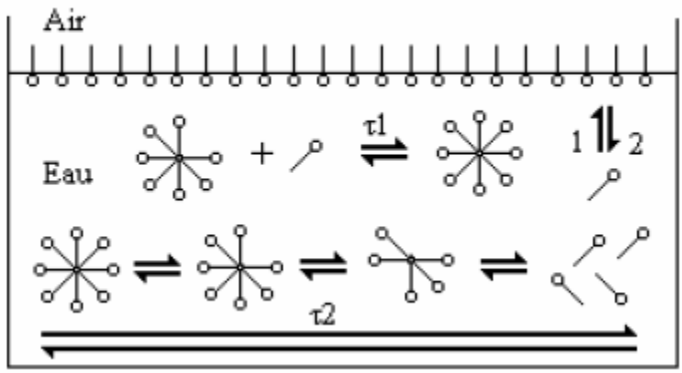


Figure II-7 : Temps de relaxation liés à l'autoassociation des tensioactifs.

(1) adsorption ; (2) désorption.

III.3Concentration micellaire critique (CMC) :

Avec l'adsorption aux interfaces, la propriété la plus intéressante des tensioactifsdans l'eau est certainement leur capacité à former des agrégats ordonnés, une fois que leurconcentration dépasse un certain seuil, la concentration micellaire critique (CMC). La CMCest alors définie comme étant la concentration au-delà de laquelle les molécules detensioactifs s'autoassocient et s'arrangent sous forme d'agrégats particuliers appelés micelles.A la CMC, de nombreuses propriétés physico-chimiques subissent une brusque discontinuité(Figure II-8).

La valeur de la CMC mesurée varie légèrement suivant la méthode retenue pour la déterminer Expérimentalement, la CMC est déterminée par une rupture de pente sur unecourbe représentant la variation d'une propriété en fonction de la concentration en tensioactif.La connaissance de cette valeur permet donc de prévoir certains domaines d'applicationspratiques de ces molécules**.**

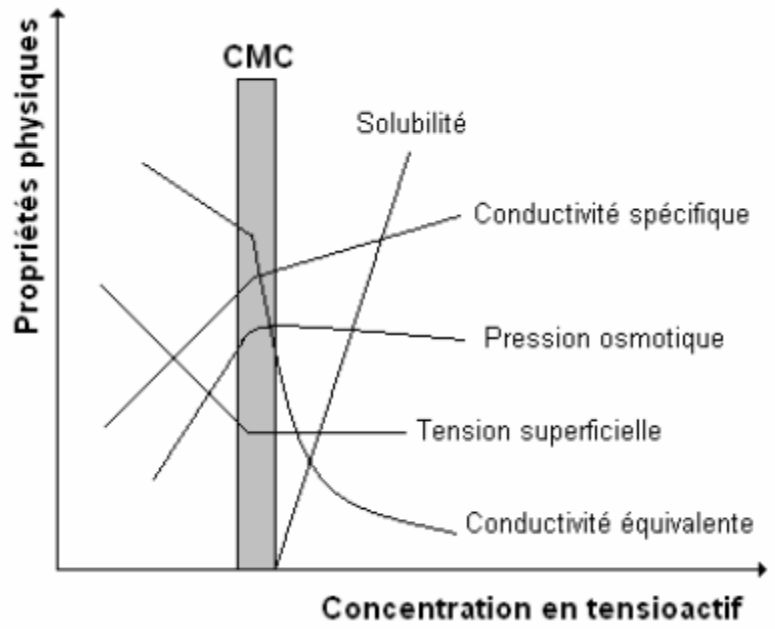


Figure II-8 : Evolutions de différentes propriétés physico-chimiques d'une solution en fonctionde la concentration en tensioactifs.

III.4 Morphologie des agrégats

Dépendamment de l'amplitude relative des forces hydrophobes et hydrophiles lestensioactifs s'autoassocient pour former une grande variété de structures (colloïdesd'association) que l'on peut moduler en ajustant des paramètres moléculaires etthermodynamiques. En effet, en jouant sur l'architecture moléculaire (structure des chaîneshydrophobe et hydrophile) et la concentration du tensioactif, la nature du solvant, laconcentration d'un sel ou d'un cotensioactif ajoutés, et enfin la température, on obtient desagrégats de structures très variées : micelles directes sphéroïdales, cylindriques, micellesinverses, vésicules, cristaux liquides lyotropes cubiques, hexagonaux ou lamellaires(bicouches), microémulsions **[30]**,**[31] [32]**(Figure II-9).

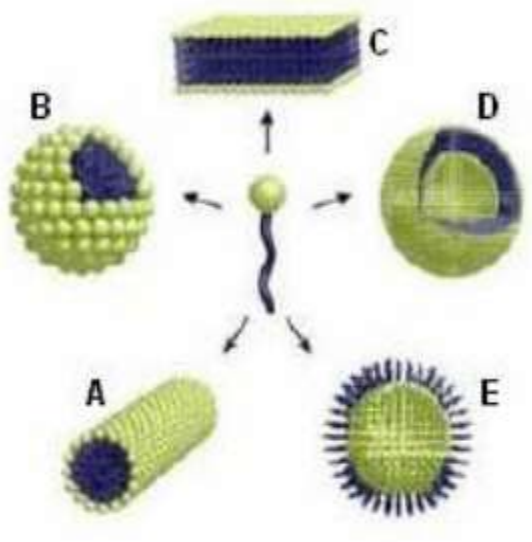


Figure II-9: Exemples de structures formées par des molécules de tensioactif.

A) micelle cylindrique, B) micelle directe, C) bicouche, D) vésicule, E) micelle inverse

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

IV Solubilité

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

IV.1 Point de Krafft

Le point de Krafft est un paramètre caractéristique des tensioactifs ioniques : il s'agitde la température au-dessous de la laquelle aucune micellisation n'intervient. Il correspondégalement à la température à laquelle la solubilité des tensioactifs ioniques atteint la valeur dela concentration critique pour la formation de micelles. A partir de cette température, lasolubilité augmente brusquement tandis que la CMC reste pratiquement constante. De plus, cepoint de Krafft correspond à un point triple dans le diagramme de phases températurecompositiondu binaire eau-tensioactif ionique (Figure II-10). Le point de Krafft est trèssensible à la formule chimique du tensioactif, comme exemple citons : le laurylsulfate desodium (TK = 16°C) et le dodecanoate de sodium (TK = 36°C). Dans nombreuses applications,la connaissance de ce paramètre permet le choix d'un tensioactif possédant un point de Krafftinférieur à leur température d'utilisation.

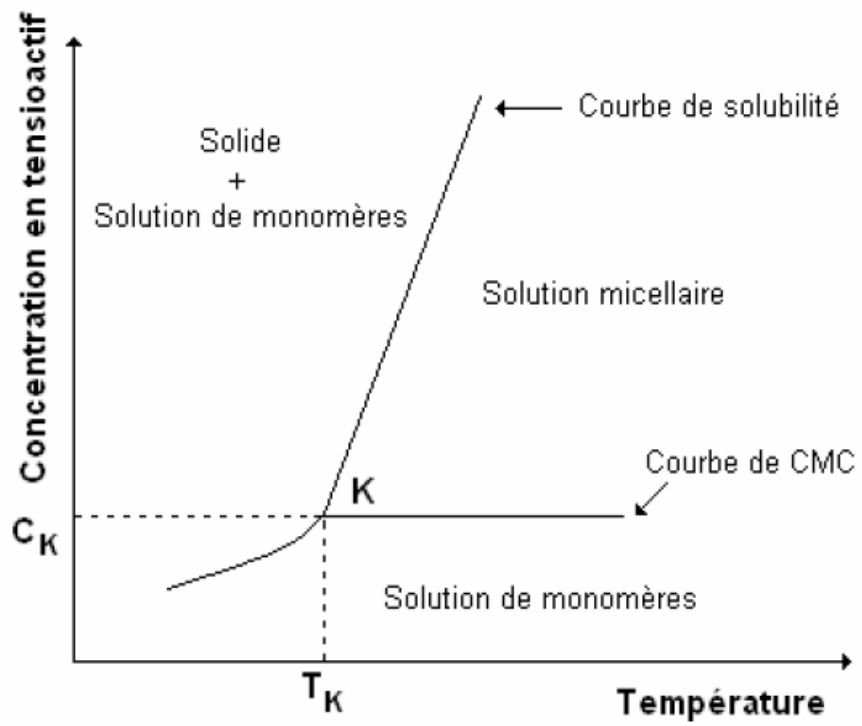


Figure II-10 : Diagramme de phases du système eau-tensioactif ionique.

IV.2 Point de Trouble

Le point de trouble est un paramètre caractéristique des tensioactifs non ioniques.Lorsque l'on chauffe une solution micellaire refermant ces surfactifs l'apport d'énergiethermique provoque une déshydratation partielle de la chaîne hydrophile en rompant desliaisons hydrogène entre les molécules d'oxyde d'éthylène et d'eau **[33]** ,**[34]** ,**[35]**,**[36]**. Si le nombre de cesliaisons n'est pas suffisant pour contrebalancer l'enchaînement de la chaîne hydrocarboné dutensioactif, la taille des micelles augmente rapidement et le système se sépare en deux phasesen équilibre, la plus concentrée en tensioactif étant appelée coacervat et l'autre phase diluée,dont la concentration en tensioactif est en général voisine de la CMC (Figure II-11).

Il est connu que la formule chimique des tensioactifs non ioniques a une influenceassez importante sur le point de trouble. Signalons également que cette température est trèssensible aux agents externes, tels que, les électrolytes, les alcools, les additifs organiques etles tensioactifs ioniques.

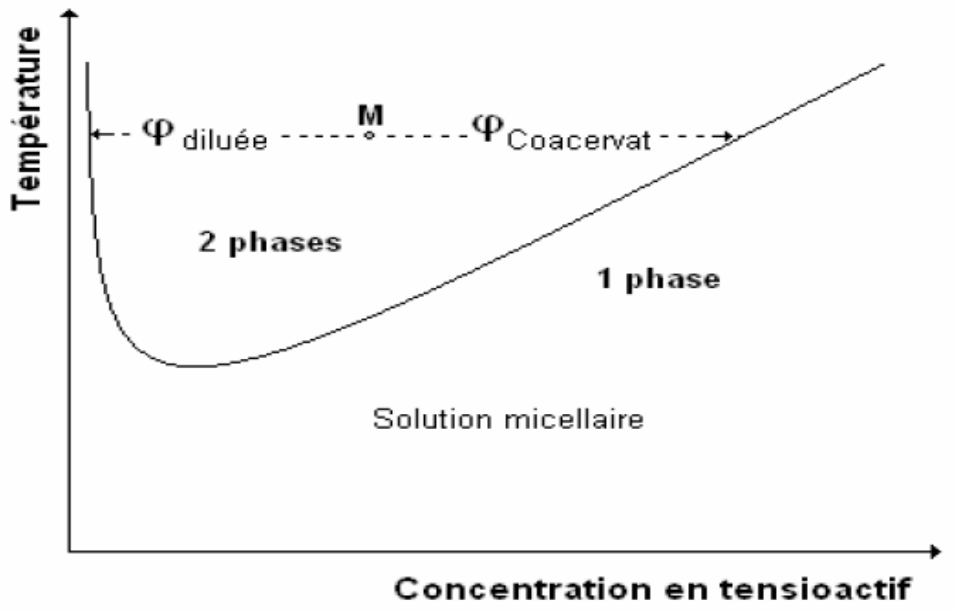


Figure II-11 : Diagramme de phases d'un système eau-tensioactif non ionique.

La force motrice de la séparation des phases est la différence entre les massesvolumiques des phases diluée et coacervat. La démixtion des phases est réversible : parrefroidissement, à une température au-dessous de la température de trouble, le mélangeredevient homogène.

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

V Solubilisation

D'un point de vue analytique, l'une des plus importantes propriétés des agrégatsmicellaires est leur capacité à solubiliser des substances de natures différentes **[37]**. A l'échelle moléculaire, la solubilisation consiste en une dissolution spontanée d'unesubstance (solubilisat) grâce à des interactions réversibles (électrostatiques, hydrophobeset/ou liaisons hydrogène) avec les micelles d'un tensioactif présent dans un solvant donné, afin de former une solution isotrope, thermodynamiquement stable, dans laquelle l'activitéthermodynamique du solubilisat est réduite **[38]**,**[30]** ,**[39]**.

Les solutions micellaires permettent donc d'agir sur la distribution des solubilisatsdans un système liquide car elles permettent, de plus, la concentration, la compartimentationet la localisation de ces substances. Des études ont été réalisées pour essayer de relier les sitesde solubilisation dans la micelle à la nature et à la polarité de différents solubilisat**[37]**,**[40]** ,**[30],[41],**Par la suite, Li et Chen(2002) ont mentionné que la cinétique de solubilisatin est gouvernée habituellement soit parla diffusion soit par des propriétés interfaciales.

La Figure II-12 illustre les différents sites de solubilisation : (A) l'adsorption à lasurface des micelles peut se produire avec des solubilisats (métalliques ou organiques) dansles micelles ioniques ou mixtes ; (B) les solubilisats, comme le phénol et l'o-nitroaniline, sontincorporés (généralement par des liaisons hydrogène) entre les chaînes d'oxyde d'éthylènedes tensioactifs polyéthoxylés ; (C) certains solubilisats, comme le benzène et le naphtalène,sont incorporés dans la "palissade", entre les parties hydrophile et hydrophobe ; (D) enfin, lessolubilisats non polaires (hydrocarbures aliphatiques, par exemple) sont incorporés dans lecoeur des micelles.

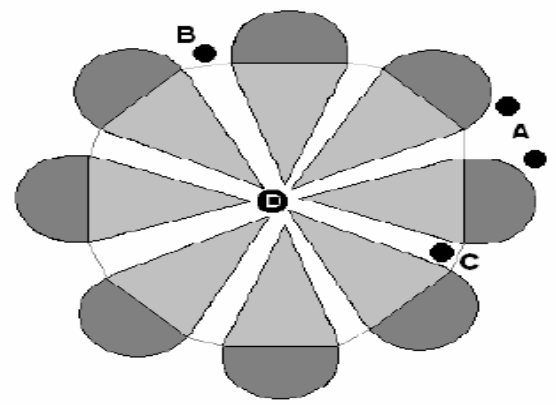


Figure II-12 : Localisation des solubilisats dans la micelle.

VI Domaines d'application des tensioactifs :

Le volume mondial de production de tensioactifs en 2001 est de 11 millions de tonnesdont 2,4 millions en Europe. Les tensioactifs anioniques représentent 55% de la productionannuelle mondiale, répartis à 33% de carboxylates (savons) et 22% de sulfonâtes et sulfates.Les composés cationiques et zwiterioniques sont beaucoup moins représentés puisqu'ils ne couvrent que 6% et 1%respectivement. Les tensioactifs non ioniques prennent chaque jour plus d'importance pour représenter aujourd'hui 38% de la production mondiale annuelle.

Les domaines d'application des tensioactifs sont multiples. Ils jouent le rôle soit de matière première de base se pour la formulation de produits détergents ou cosmétiques, soit de produits auxiliaires dans les procédés de fabrication de l'industrie textile, des métaux, du cuirou du pétrole. Trois grands secteurs d'activité se partagent le marché, à savoir les secteurs de la détergence, de la cosmétique et des usages industriels.

VI.1 secteur de la détergence :

Les tensioactifs entrent dans la formulation de tous les détergents et représentent enmoyenne 20% de leur composition. Il convient de distinguer la détergence ménagère et la détergence industrielle.cette dernière concerne en grande partie le secteur del'agroalimentaire. La détergence ménagère quant à elle regroupe plusieurs classes de produitstels que les lessives, les adoucissants, les produits vaisselle et les produits d'entretien. À noterque le secteur des lessives est le plus gros consommateur de tensioactifs avec plus de 50% dumarché.

VI.2 secteur de la cosmétique :

On distingue deux grands domaines : la cosmétique rincée (produits d'hygiène lavants tels que les shampooings, gels douches, dentifrices) et la cosmétique blanche (produits de beauté tels que les crèmes, laits, maquillages et autres produits de soin). La cosmétique rincée utilise les tensioactifs pour leur propriété détergente tandis que la cosmétique blanche privilégie le pouvoir adoucissant et émulsifiant.

VI.3 secteur industriel :

Outre la détergence et la cosmétique, les domaines d'application des tensioactifs sontnombreux : les industries des additifs alimentaires, des céramiques, des matières plastiques,des peintures, du cuir, du papier, du pétrole, du phytosanitaire et engrais, également lamétallurgie et le textile.

Le tableau II.3 énumère de manière non exhaustive, les secteurs visés et l'usage qu'il en est fait :

type d'activité	mode d'utilisation des tensioactifs
CUIR	Mouillage et détersion des peaux en tannerie
MATIERES PLASTIQUES	dispersion de PVC, caractère antistatique
METALLURGIE	nettoyage, dégraissage des métaux, inhibiteur de corrosion
PEINTURES	stabilisation des formulations, mouillage des pigments, ajoute un caractère hydrophobe aux peintures antirouille
TEXTILE	Lubrification, lavage et teinture des fibres traitées
PHYTOSANITAIRE ET ENGRAIS	maintien du conditionnement sous forme de granulés empêche l'agglomération des substrats

Tableau II.3 Exemples d'applications des tensioactifs dans le secteur industriel.

VII Destin des tensioactifs dans le sol :

Le comportement et le destin des tensioactifs dans le sol est contrôlé principalement par lephénomène d'adsorption **[42]**.Dans des applications pratiques comme lestravaux de restauration de sols contaminés, les pertes par adsorption signifient uneréduction en phase aqueuse de la concentration active en tensioactif disponible pour mettreen solution, mobiliser et transporter les COH à travers le milieu poreux; ces pertes peuvent se traduire par un cout additionnel significatif en matériel**[43]**, **[44]**,**[45]**.

Dans la plupart des sols, les tensioactifs anioniques sont faiblement adsorbés mais on un effet plus dispersant sur les particules fines sont plus tendance à précipiter que les autres tensioactif, ce qui peut provoquer l'obstruction des pores du sol**[45]**,**[42]**.selon WestetHarwelle(1992),tout facteur diminuant la MC (ex :un mélange de tensioactifs anioniques et non ioniques) peut réduire la susceptibilité d'un tensioactif à prècipiter.Un bon nombred'agentscationiquessontretenusàlasurfacedesminérauxargileux,dessubstances humiques sou d'autres composés chargés négativement. PH et la capacitédéchange cationique influencent beaucouple degré d'adsorption de ces deuxtypes de tensioactifs .Hormisles liaisons hydrogène est celles de vander Waals, lesprocessus d'adsorption des tensioactifs nonioniques avec le sol sont peu connus. Il est admis cependant qu'ils s'adsorbent plus ou sol que les tensioactifs anioniques**[45]** et que leur solubilité dans l'eau sembleavoir une grande influence sur leurdegré d'adsorption **[42]**.

Sur des expériences en colonne de sol menées par Adeel et **[46]**,le transport duTensionactif nonionique triton X-100, un alkylphénol polyoxyéthylène (APPOE), à traversun sable fin aquifère semblait être contrôlé par deux étapes d'adsorption différentes. Lorsde la première étape, la surface de sableest couverte partiellement par des monomèreestl'adsorption est très rapide alors que lors de la seconde étape, des arrangements plusstructurésse forment(ex : double Couche) et l'adsorptions est ralentie .De plus, le tempsnécessaireà la désorption par élution de la totalité du tensioactif retenu au sol estconsidèrable ,ce qui laisse Croire qu'une certaine quantitè de tensioactif pourrait demeurerdans le sol lors de la réhabilitation d'un sol contaminé.Dans des mélanges eau-sol,l'adsorption de tensioactifsnon ioniques (APPOE et alkyle polyoxyéthylène (APOE)) atteignait 65 à 95٪ de la quantité Initiale présente lorsque leur concentration était de 0,1٪(p/v) et baissait entre4 et 80٪ pour une concentration de 1٪,**[43]**.Laquantité adsorbée semblait proportionnelle la longueur du groupement hydrophobe (alkyle) et inversement proportionnelle au nombre de groupes OE (oxyéthylène).

Dans des suspensions de sol, des concentrations de 0,5,1 ,2 et 5 g/L en rhamnolipides de Pseudomonasaeruginosa UG2 ont conduità une adsorption au sol dans des proportionsrespectives de 74,49, 38 et 20٪.Des agents anioniquescomposés de deux partieshydrophiles identiques (sulfonates) subissaient moins de pertes par les processus de précipitationt et d'adsorption que ceux n'en possédant qu'une seule, et semblaient moinssusceptibles de s'adsorber sur le sol que les tensioactifs nonioniques analysés par d'autres auteurs.Les résultats de Jafvert et Heath (1991) montrent qu'à des concentrations voisinant la CMC, la précipitation du tensioactif anionique dodécyle seulfate de sodium (DSS) est le principal mécanisme de pertedans la plupart des sols naturels.

À lèchelledu terain, Thurman et al. (1986) ont examinè le mouvemenet et le sort de troistypes de tensioactifs anioniques dans un aquifère: l'alkyle benzènesulfonate(ABS), l'allkylesulfonate linéaire(ASL) et le DSS. Ces tensioactifs proviennent de détergentscontenus dans les effluents traités par une usine de traitement des eaux usées secondairesituée sur le site. Ces effluents contenaient aussi une concentration relativement constantede bore à cause de son usage comme agent de blanchiement dans les savons et détergents. Le tensioactif ABS se dégradait peu ou pas et semblait être transporté dans l'aquifèreà la même vitesse que les ions majeurs (conductivité spécifique) et le bore, qui ont servi de traceur conservatif de l'eau souterraine. Inversement, les deux autres agents tensionactifs(ASL et DSS) se dégradaient rapidement dans les premiers 300 mètres en aval de lasource.

CHAPITRE III :
MILIEUX POREUX

I. Généralités sur les milieux poreux :

Les milieux poreux sont constitués d'une matrice solide et d'une phase complémentaire : l'espace poreux (ou encore l'espace interstitiel). Lorsque l'espace poreux est occupé par une seule phase fluide (le fluide désigne le liquide et/ou le gaz), le milieu est dit monophasique et lorsqu'il est occupé par plusieurs phases fluides, le milieu est dit multiphasique. Nous choisissons de noter qu'un milieu occupé uniquement par la phase liquide est dit « saturé » et « désaturé » dans le cas contraire.

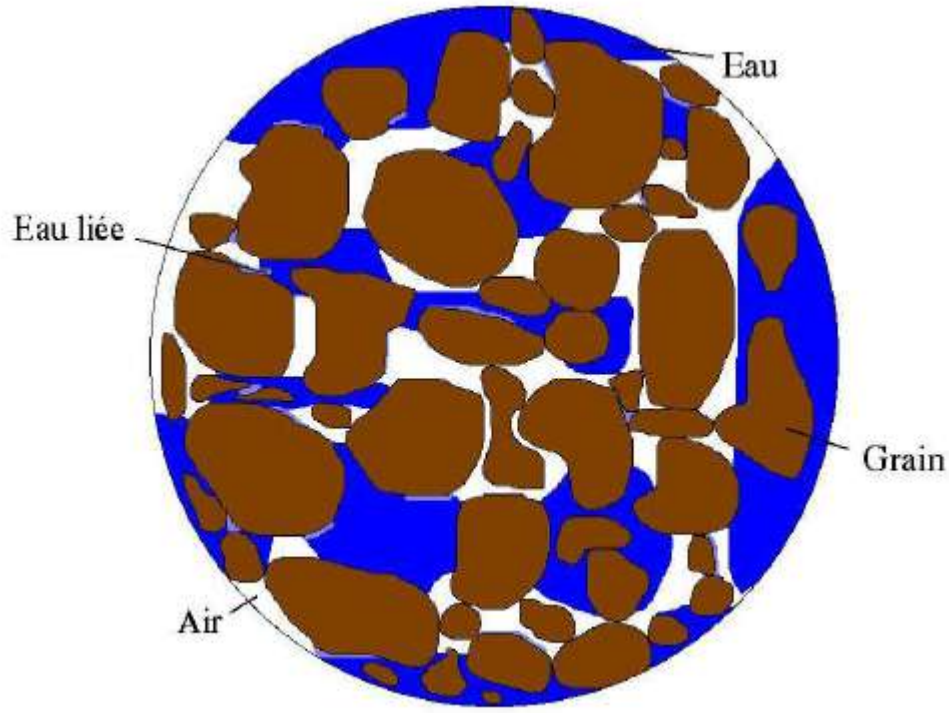


Figure III-1 : Représentation d'un milieu poreux

Au voisinage des grains solides, des forces d'attraction moléculaire existent et créent de fines pellicules d'eau autour des grains. Cette eau est appelée eau liée ou eau adsorbée (Figure III.1) En dehors de ces zones d'attraction, l'eau peut circuler librement. Ainsi, les zones de circulation de l'eau varient selon la distance entre les grains. La plupart des roches et des sols contient un pourcentage de vide qui peut être occupé par de l'eau ou d'autres fluides. C'est ce que nous appelons leur porosité. La porosité ε est définie comme le rapport du volume des vides V_{vides} au volume total du sol V_{total} :

$$\varepsilon = \frac{V_{vide}}{V_{total}} \qquad (III.1)$$

La porosité est un concept indépendant de la forme et des connexions entre les pores. En hydrogéologie, les distinctions entre les types de porosité ne sont plus exclusivement géométriques mais sont également liées à l'eau contenue dans le milieu poreux, à sa relation physique avec la matrice solide, et à son mouvement possible au sein de la porosité connectée (qui représente le rapport entre du volume del'espace interstitiel sur le volume total).

Ainsi, nous pouvons distinguer la porosité de drainage, ou porosité efficace, définie comme le rapport entre le volume d'eau gravitaire, qu'un milieu poreux peut contenir en état de saturation puis libérer sous l'effet d'un drainage complet, et son volume total **[47]**de la porosité cinématique, définie comme le rapport entre le volume d'eau qui peut circuler et son volume total **[48]**. Plusieurs phénomènes viennent limiter la porosité cinématique : l'adsorption d'une couche d'eau à la surface des grains solides (eau liée) par le jeu des forces d'attraction moléculaire et des forces de capillarité, l'existence de pores non connectés et l'existence de pores en cul-de-sac. La porosité cinématique correspond donc au volume des pores connectés entre eux et réellement parcourus par l'eau en mouvement. Elle tient compte de la distinction faite entre la fraction d'eau mobile et la fraction d'eau immobile.

Dans la suite, nous utiliserons cette définition de la porosité cinématique, que nous appellerons, par la résolution de tout problème d'écoulement de fluides Newtoniens isothermes nécessite la détermination de cinq inconnues : la masse volumique, la pression P et les composantes vi du champ de vitesse v. Ces inconnues dépendent du temps et de l'espace. Elles sont déterminées par l'équation de continuité, les équations de Navier-Stokes et l'équation d'état du fluide.

Pour transposer ces équations générales de la dynamique des fluides au cas des milieux poreux, il faut s'intéresser à l'échelle dans laquelle sont exprimées ces équations. Les équations générales de la dynamique des fluides sont exprimées à l'échelle microscopique c'est-adire valables à l'échelle du port. Par exemple, le champ de vitesse va représenter la vitesse du fluide dans les pores, cette vitesse étant nulle à l'intérieur des grains. À l'opposé, la forte hétérogénéitédesmilieux poreux nous contraint à nous placer à l'échelle macroscopique. Le milieu est alors considérécomme étant la superposition de différentes phases homogènes (par exemple : le squelette, la phaseliquide et la phase gazeuse), il est alors vu comme étant un milieu continu multiphasique.

II. Propriétés du milieu poreux

Le milieu poreux est un assemblage de grains ou particules solides entre lesquelsexistent des vides : les pores. La caractérisation du milieu poreux se base sur les caractéristiquesgéométriques de ces grains et pores ainsi que sur leur capacité à véhicule laissé passer des fluides. Nous allons ainsi définir les notions de granulométrie, porosité, surface spécifique et enfin de perméabilité**.**

II.1 La granulométrie

L'analyse granulométrique permet non seulement d'accéder à la géométrie du milieumais également de classer quantitativement les milieux poreux et de calculer des paramètres granulométriques. Les dimensions des grains s'étalent sur toute une gamme, en général continue. L'analyse granulométrique a ainsi pour but de trier par tamisage les grains en fourchettes de diamètres conventionnels. Le couple de données granulométriques, diamètre et poids, obtenu après tamisage, est porté sur un graphique constituant la courbe granulométrique cumulative (Figure III.2).

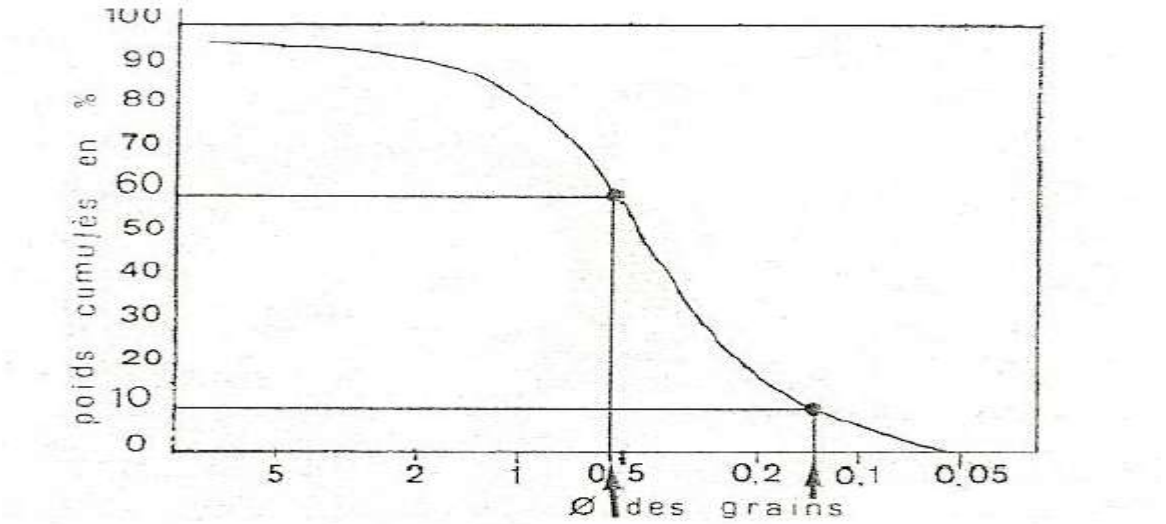


Figure III.2 – Courbe granulométrique cumulative. Calcul du diamètre efficace, d_{10} et du diamètre d_{60}.

Cette courbe permet de calculer notamment deux paramètres : le diamètre efficace et le coefficient d'uniformité. Le diamètre efficace ou diamètre moyen d10 (en mm) est la valeur lue en abscisses correspondant au pourcentage de 10% en poids cumulé. Le coefficient d'uniformité U est calculé par l'expression :

$$U = \frac{d_{60}}{d_{10}} \qquad \text{(III.2)}$$

Par convention, si U est compris entre 1 et 2, la granulométrie est dite uniforme **[49]**.

II.2 La porosité

Le milieu poreux est un milieu composé d'une matrice solide et d'un espace vide pouvant être occupé par un ou plusieurs fluides. De plus sa géométrie doit respecter les propriétés suivantes **:**

- les espaces vides du milieu poreux doivent être interconnectés (l'écoulement est possible et tous les espaces vides sont susceptibles d'être occupés par les fluides)
- les dimensions de l'espace vide sont grandes devant le libre parcours moyen des molécules du fluide
- les dimensions de l'espace vide sont suffisamment petites pour que l'écoulementsoitcontrôlé par les forces visqueuses.

La porosité du milieu poreux ω est exprimée par le rapport du volume des pores V_P au volume total V_T :

$$\omega = \frac{V_P}{V_T} \qquad \text{(III.3)}$$

La porosité varie donc entre 0 (solide plein) et 1 (volume complètement vide).

II.3La surface spécifique

La surface spécifique d'un milieu poreux est le rapport de la surface totale des grains soit à l'unité de volume de l'échantillon (surface volumique), soit à l'unité de masse (surface massique) du solide. Elle s'exprime respectivement enL^2/L^3ou enL^2/M. C'est un des principaux facteurs des actions physicochimiques d'interfacefluide/grain (phénomènes d'adsorption). La surface spécifique croit fortement lorsque le diamètre des grains diminue.

II.4 La perméabilité

La perméabilité d'un milieu poreux, notée k, caractérise l'aptitude de se laisser traverser par un fluide sous l'effet d'un gradient pression. Cette constante caractéristique d'un milieu poreux, dépend de la forme des grains, de la porosité et de la connectivité des pores **[50]** Donc, indépendante des caractéristiques du fluide. Elle représente le volume de fluide

traversant en une unité de temps, sous l'effet d'une unité de gradient de pression une unité de section orthogonale à la direction d'écoulement. Elle s'exprimeen l^2.

Une corrélation généralement de la forme $k = N.d^2{}_{10}$ qui permet le calcul de la perméabilitéd'un milieu poreux **[49]** avec, N, un facteur de forme, sans dimension, regroupant la porosité et la tortuosité qui représente le caractère non rectiligne des trajectoires$(N \square.\frac{\omega}{T})$.

D'autres équations qui calculent la perméabilité, citons par exemple celle tirée dumodèle de Kozeny-Carman **[51]** ou le milieu poreux est assimilé à un ensemble de tube dont la section est à priori considérée comme constante. Le diamètre de ces tubes estle diamètre des pores. Cette équation s'écrit :

$$\boldsymbol{K = \frac{\omega^3.d^2}{180.(1-\omega)^2}} \qquad \text{(III.4)}$$

III. Caractéristiques physiques d'un milieu poreux

Le milieu poreux présent deux couples de caractéristiques physiques **[49] :**

- isotropie ou anisotropie.
- homogénéité ou hétérogénéité.
- Isotropie ou anisotropie :

Un milieu est dit isotrope lorsque ses caractéristiques physiques (granulométrie en particulier) sont constantes dans les trois directions de l'espace. Dans lescascontraire, il est anisotrope.

- Homogénéité ou hétérogénéité :

Un milieu est homogène lorsqu'il présente, en tous points dans le sens de l'écoulement, des caractéristiques physiques constantes. Dans le cas contraire, le milieu est hétérogène.

Un milieu poreux homogène peut être isotrope ou anisotrope. Un milieu poreux hétérogène est toujours anisotrope Figure III.3.

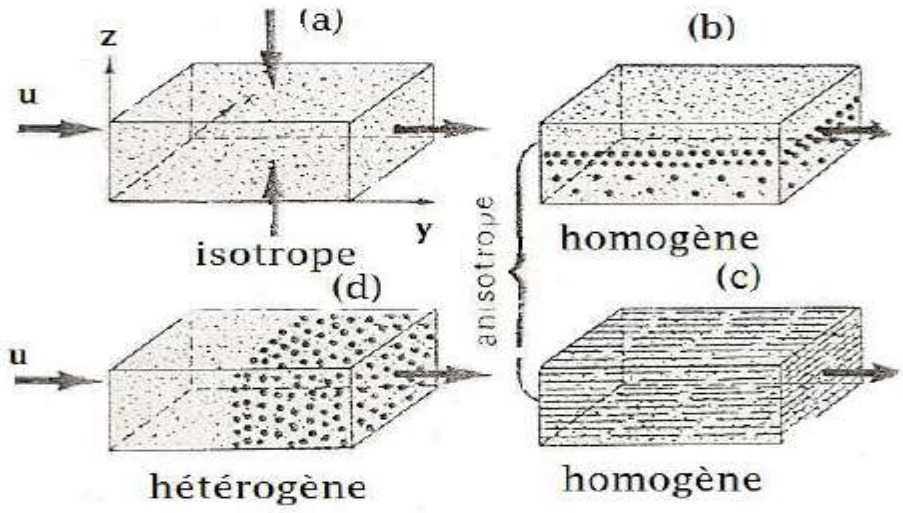


Figure III.3 – Isotropie (a) et anisotropie (b, c, d). Homogénéité (b, c) et hétérogénéité(d).

III.1 Volume élémentaire représentatif

Les milieux poreux sont caractérisés par une extrême complexité de la distribution des pores, irrégulière, aussi bien en forme qu'en taille. Ainsi si en théorie, il est possible de décrire ce système à l'échelle du port, du fait de cette forte hétérogénéité, unetelle description se révèle vite utopiste lorsque la taille du système augmente et quede plus en plus de volumes poreux sont mis en jeu. Par conséquent, il est nécessaired'approximer le système par un autre plus facile à utiliser.

Les propriétés physiques qui caractérisent le milieu poreux peuvent être définies à l'aidede la notion de volume élémentaire représentatif (VER) **[52]** ou théorie de continuité (Figure III.4).

Dans cette théorie le système physique réel discret est remplacé par unsystème continu dans lequel les propriétés physiques le décrivant varient continumentdans l'espace. La théorie de continuité repose sur l'hypothèse qu'un système physiqueréel peut être approximé par un système dans lequel les variations dans l'espace despropriétés étudiées sont suffisamment lisses pour permettre l'utilisation de calculs différentielspour décrire le processus s'y déroulant.

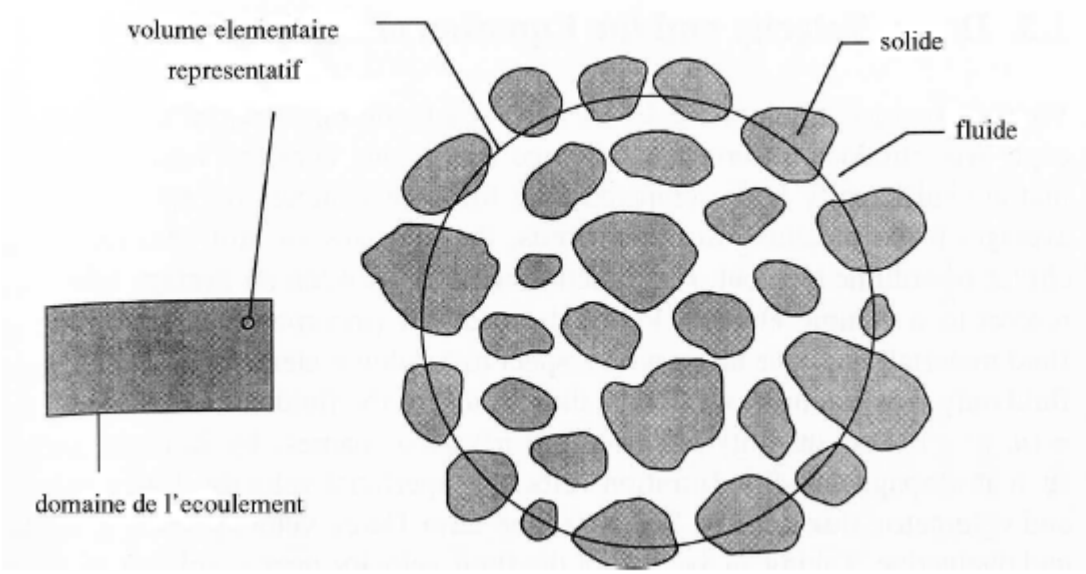


Figure III.4 – Volume élémentaire d'un milieu poreux.

Dans la représentation continue du milieu poreux, les variables décrivant le milieu, discontinues à l'échelle microscopique, sont remplacées par des fonctions continues l'échelle macroscopique. La valeur de chaque variable physique affectée à un point mathématique dans l'espace continu est obtenue en moyennant la propriété physique vraie sur un volume élémentaire représentatif (VER). La caractéristique essentielle d'un VER est qu'il correspond localement aux propriétés du système.

Les dimensions du VER dépendent de la propriété étudiée (Figure III.5) et sont généralement plus grandes qu'à la taille du grain, pour pouvoir définir une propriété moyenne globale avec l'assurance d'une fluctuation négligeable d'un pore à l'autre. Cependant ces dimensions sont petites par rapport à la longueur caractéristique sur laquelle les quantités considérées varient.

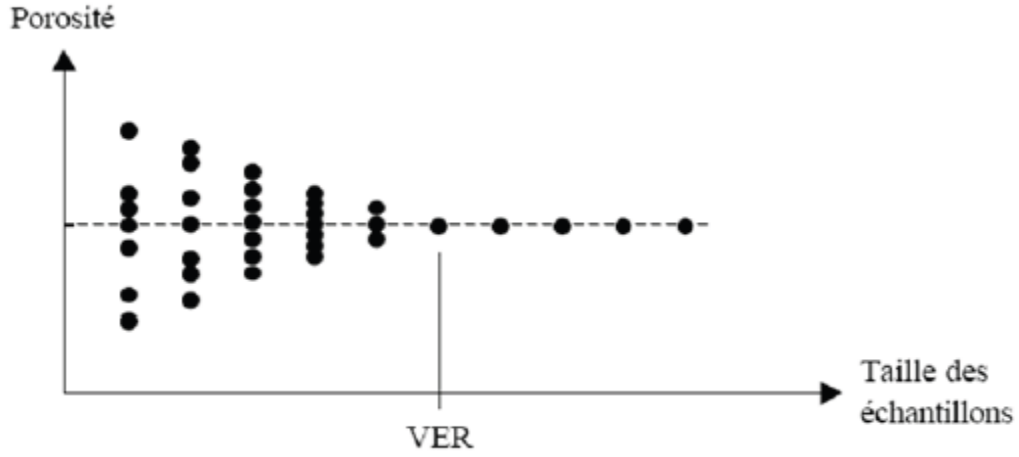


Figure III.5 – Dimensions d'un VER.

Le modèle continu s'oppose au modèle discret dans lequel le milieu est traité comme une succession de sub-systèmes connectés entre eux. Chaque élément a ses propres paramètres. Nous nous placerons dans la suite du travail dans les conditions de continuité.

IV. Transport de solutés en milieu poreux de type sol

En présence d'un seul fluide, l'écoulement est dit écoulement monophasique. Les travaux originels de Darcy (1856) ont conduit à une loi pour les écoulements permanents et non permanents de fluides compressibles pour des vitesses suffisamment faibles, dite loi de Darcy de forme générale :

$$=-\frac{k}{\mu}(\rho_p-\rho_g) \qquad \text{(III.5)}$$

Est la vitesse de Darcy du fluide, μ est la viscosité dynamique du fluide, p est la pression ρ est la masse volumique du fluide, K est le tenseur de perméabilité intrinsèque et g est L'accélération de la pesanteur. Pour un milieu isotrope, le tenseur K est égale à ki.

La description du transfert des solutés dans les sols est généralement basée sur le modèle convectif-dispersif. La convection correspond au transport du soluté dans la phase liquide sans perturbation chimique. La dispersion représente l'étalement du front de migration du soluté causé par la diffusion moléculaire et par la dispersion cinématique liée à la distribution non uniforme des vitesses d'écoulement dans la macroporosité du sol. Elle résulte donc des gradients de concentrations et des caractéristiques du milieu poreux telles que la géométrie et la taille des pores. Onutilisesouvent par abus de langage le terme de diffusion apparente pour

décrire la dispersion. On utilise alors un coefficient de diffusion apparente D qui est la somme du coefficient de diffusion moléculaire D_{mol} et du coefficient de dispersion cinématique D_{cin}. Il faut noterque le coefficient moléculaire de diffusion du soluté dans le sol (D_{mol}) n'est pas égal à son coefficient de diffusion dans l'eau pure, du fait notamment de la tortuosité du sol. Le coefficient de dispersion cinématique D_{cin} dépend quant à lui de la vitesse d'écoulement.

$D_{cin} = \lambda q$ où est λ la dispersivité, homogène à une longueur. Cette relation n'est valide que pour une gamme de vitesse bornées inférieurement (sinon les effets de mélange mécanique sont négligeables) et supérieurement (sinon la turbulence apparaît).

IV.1 L'eau en Milieu Poreux

La description quantitative de la phase liquide en termes de caractéristiques relatives repose sur la notion de teneur en eau volumique, définie par le volume relatif de la phase liquide rapporte au volume apparente total du milieu :

$$\theta = \theta_{\omega} = \frac{V_{\omega}}{V} \qquad \text{(III.6)}$$

La teneur en eau pondérale est définie par le rapport de la masse de la phase liquide à celle de la phase solide :

$$W = \frac{M_W}{M_S} \qquad \text{(III. 7)}$$

Du point de vue de l'état physique, on peut distinguer trois types d'eau en milieu poreux :

- la vapeur contenue dans la phase gazeuse.
- l'eau adsorbée à la surface des pores en couches mono ou multi moléculaire fortement soumise aux forces d'interaction avec la matrice solide.
- l'eau capillaire remplissant une partie des pores du matériau, soumise à des conditions dues à latensioninterfaciale liquide-gaz et au contact entre l'interface et le solide.

CHAPITRE IV :
MATERIEL ET PRODUITS

IV.1.Introduction :

Ce chapitre traite la description desprocéduresexpérimentales utilisées, matériaux et équipements utilisésetlesméthodesd'analyse utiliséesdans cette thèse.

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

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

IV.2.Propriétés des produits utilisés :

IV.2.1 Les tensioactifs :

Cette étude est réalisée avec deux types de tensioactifs anioniques : le dodecyl de sodium (S.D.S) et le dodecyl benzène sulfonâtes de sodium (SDBS).

- **Le dodecyl sulfate de sodium (SDS) :**

Le dodecyl sulfate de sodium (SDS), communément appelé lauryl sulfate de sodium, est un sel de sodium d'ester sulfurique et d'alcool l'aurique.

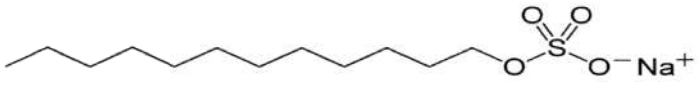


Figure IV.1 : Formule semi développée d'une molécule de SDS.

Tableau IV.1: Propriétés du sulfate dodecyl de sodium

Formule brute	$C_{12}H_{25}\ NaO_4S$
Masse molaire	288,379 ± 0,018 g/mol
Masse volumique	1,01 $g{\cdot}cm^{-3}$
Aspect physique et couleur	Solide blanc
Solubilité dans l'eau	100 $g{\cdot}l^{-1}$

- **Le dodecyl benzène sulfonate de sodium (SDBS) :**

Le dodecyl benzène sulfonate de sodium (SDBS) est la matière première pour la fabrication de quelques détergents.

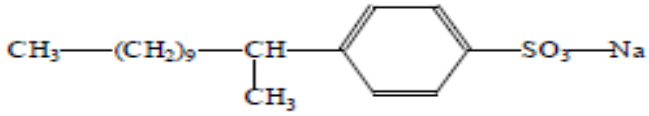


Figure IV.2: Formule semi développée d'une molécule de SDBS

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

Tableau IV.2 : Propriétés du Le dodecyl benzène sulfonate de sodium (SDBS)

IV.2.2 Pétrole brut

Le Pétrole brut algérien a été choisi comme des substances hydrophobe; le pétrolebrut a été obtenu à partir de l'unité de production située àHaoudhElhamra (Hassi Messaoud, sud de l'Algérie). Les proprieties physico-chimiques du pétrole brut sont illustrées dans le (Tableau.IV.3)

Propriétés	Valeurs
API°	45.8
Densité	0.7980
TeneurenSel (%)	0.0039
Viscositécinématique (m^2/s)	$0.243\ 10^{-6}$
Sulfure (%)	0.1
Paraffine, X_P (%)	62.55
Naphthenic, X_N (%)	26
Aromatic, X_A (%)	11.45

Tableau IV.3 Caractéristiques du pétrole

IV.2.3 Autres produits :

- **L'eau distillée :**

Possède les propriétés physico-chimiques suivant :

- PH : 6.3 – 7.
- conductivité électrique : 2.73 µ S/cm.
- Viscosité dynamique : 0.892 mPa.s

- **Dichromate de potassium :**

Tableau IV.4:Propriétés du Le Dichromate de potassium

Masse molaire	294,185 g/mol
Densité	2,68 g/cm³
Point de fusion	398 °C
Point d'ébullition	500 °C



Figure IV.3 Le Dichromate de potassium

- **Sel de molhr**

Formule	$Fe(SO_4)_2(NH_4)_2.6H_2O$
Masse molaire	392,139 g/mol
Solubilité dans l'eau	269 g/L (20°C)

Tableau IV.5 : Propriétés du Sulfatede fer (II) et d'ammonium hexahydraté : sel de mohr

- **l'AcidesulfuriqueetSulfate d'argent**

Formule brute	H_2SO_4
Masse molaire	98,078 ± 0,006 g/mol
Masse volumique	1,8302 $g\cdot cm^{-3}$
Diamètre moléculaire	0,487 nm

Tableau IV.6 : Propriétés de l'Acide Sulfurique

Formule brute	Ag_2SO_4
Masse molaire	311,799 ± 0,007 g/mol
Masse volumique	5,45 $g\cdot cm^{-3}$

Tableau IV.7:Propriétés du Sulfate d'argent

- **Sulfate de mercure et l'Acide phosphorique**

Formule brute	$HgSO_4$
Masse molaire	296,65 ± 0,03 g/mol
Masse Volumique	6,47 $g\cdot cm^{-3}$

Tableau IV.8: Propriétés du Sulfate de Mercure .

Formule brute	H_3PO_4
Masse molaire	97,9952 ± 0,0014g/mol
Masse volumique	1,834$g\cdot cm^{-3}$ à 18 °C
Viscosité dynamique	3,86 mPa·s (solution à 40 %, 20 °C)

Tableau IV.9 : Propriétés de l'Acide Phosphorique**.**

IV.2.4 Sable

Au cours de cette étude, nous avons utilisé trios sable:

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

- sable de station d'exploitation des hydrocarbures àHadjretEnNas, situé à Ouargla.

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

Afin de mieux appréhender les divers phénomènes observés au cours des expériences, il est important et nécessaire de caractériser le sol utilisé.



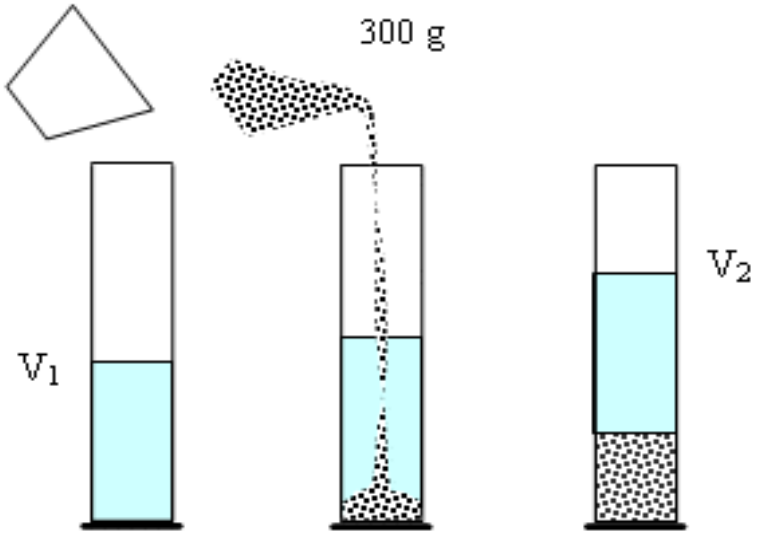
Figure IV.4 : Sable utilisé

IV.3Détermination des propriétés dessables

IV.3.1 Masse volumique absolue

La masse volumique absolue du sol a été déterminée par la méthode du pycnomètre, qui consiste en la saturation des interstices existant entre les particules du sol par de l'eau. La valeur de la masse volumique obtenue est la moyenne de deux mesures, [5 3] :

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



FigureIV.5 Eprouvettes de mesure

IV.3.2Granulométrie

L'analyse granulométrique a été réalisée conformément à la normeAFNOR X 31-107 (AFNOR, 1994), où le sable passant à travers une série de mailles décroissantes (figure IV.4) dont on pèse le refus de chaque tamis[53], qui permet de déterminer le diamètre moyen des particules (d_p), et l'importance pondérale des différentes particules minérales en différenciant les argiles (< 2 µm), des limons (2 < d < 50µm) et des sables (50 < d < 2000 µm).



FigureIV.6 Série de tamis

IV.3.3 Matièreorganique

La teneur du sol en matière organique (MO) est déterminée selon la norme NF X 31-071 (AFNOR, 1994) ; [53]. Un échantillon de sol, préalablement séché à 105 °C pendant une heure est introduit dans un four à *550* °C pendant deux heures. La teneur en matière organique est déterminée comme suit :

$$MO = \frac{m_1 - m_2}{m_0} \times 100 \qquad \text{(IV.2)}$$

Avec :

m_0: la masse de l'échantillon avant séchage (g).

m_1 :la masse de l'échantillon après séchage par l'étuve (g).

m_2 : la masse de l'échantillon après calcination (g).

MO : la teneur en matière organique exprimée en %.

Selon Baize (1990), la fraction du carbone organique (foc) dans le sol peut être estimée en multipliant la valeur de la MO par un facteur de 0, 5 [54].

IV.4Dépollutions :

IV.4.1 Lavage en Batchd'un sol pollué par le pétrole :

L'objectif de cette manipe est de voir l'effet de l'eau, les solutions tensioactifs et même la nature (la structure) destensioactifs et la nature de sablesur le taux de dépollution. Dans cetteexpérience on a choisi de contaminé 1Kg de chaque sable avec 25g de pétrole pour des périodesd'unesemaine, unmois et pour 10 mois on a contaminé 50g dans un 1kg de sable, afin de voir l'effet de l'âge de contamination sur la procédure de dépollution par l'eau distiller puis par des solutions tensioactifs. Pour le lavageen prend des échantillons en fonction de temps.

IV.4.1.1 Methods:

- On pèse 10 g de sable à l'aide d'une balance sensible.
- On met cette quantité dans un Erlenmeyer et on ajout100 ml de l'eau distillée et 100ml des solutions tensioactifs (SDS/SDBS).

- On laisse le mélange précédent en agitation en fonctions de temps (2h 4h, 6h, 8h, 18h 20h) avec une vitesse de 200 tr/min à l'aide de l'agitateur mécanique (voir la Figure IV.7).



Figure IV.7 :agitation pendant (2h 4h, 6h, 8h, 18h 20h)

- Après l'agitation, on filtrée lemélange à l'aide de papier filtre et après la filtration

Diluéle mélange (1/50) et verser dans une tube a essaie (voir la Figure IV.8).

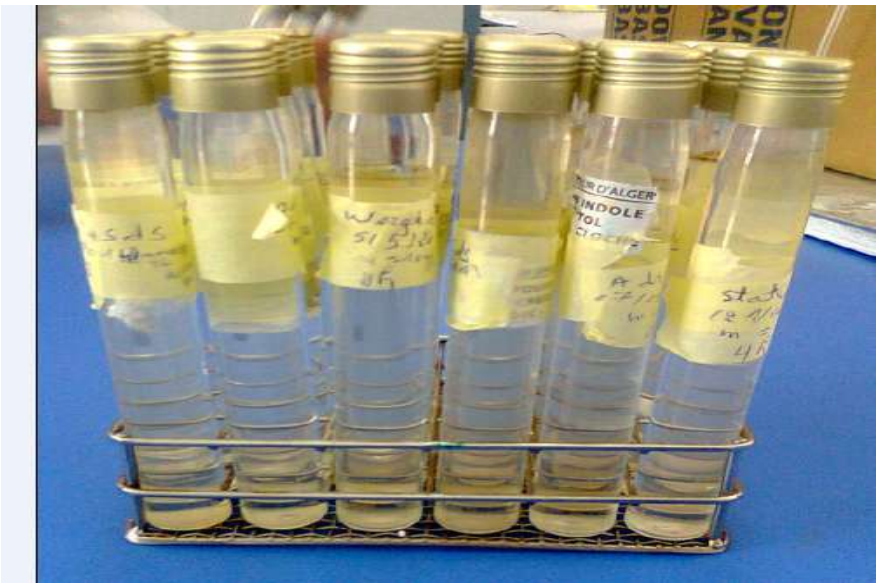


Figure IV.8 :les échantillons

Pour les solutions utilisé (SDS/SDBS), on prend 20g de SDS dans une fiole de 1000ml et ajoute l'eau distilléjusqu'à le tri, etmême la méthode pour le SDBS (voir la Figure IV.9)



Figure IV.9 :solution tensioactifs (SDS/SDBS)

IV.4.1.2 Détermination de la demande chimique en oxygène :

- **Principe de la mesure de la DCO :**

Pour estimer la quantité d'oxygène nécessaire à un échantillon donne pour être oxyde, la méthodenormalisée prévoit l'adjonction de dichromate de potassium pour permettre l'oxydation de toutes les matières organiques ou minérales susceptibles de l'être. Cette réaction s'effectue en milieu acide et le mélange est Porte àébullition en présence d'un catalyseur (Ag_2SO_4). A l'issue de cette réaction, il suffit de titrer ledichromate restant en solution et d'estimer, par différence, la quantité d'oxygène demandée par la reaction.Ce titrage est réalisé en réduisant le dichromate restant par une solution de sel de Mohr [$FeSO_4$ $(NH_4)2SO_4$, $6H_2O$]. La ferroine, indicateur colore, vire du bleu au rouge lorsque cette réaction est complète.

❖ **Procedure:**

Dans des tubes destiné pour la mesure de DCO on met 10ml d'échantillon diluée de 1/10 dans un mélange 0,2g d'HgSO4+15ml d'acide sulfurique concentré (5,4 g d' Ag_2SO_4)+5ml $K_2Cr_2O_7$ (0,25N ou 0,0477M)puis les chauffer a une température de 150C pendant 2heureset après chouffage on ajoute un volume de 40 ml d'eau distillé et on les laisse refroidirpour le dosage avec le sel de Mohr on ajoutant l'indicateur coloré le feroine et determine leDCO à partir de la relation :

$$\mathbf{DCO}=\frac{(V_{blan}-V_{sel})\times N\times 8000}{V_{ech}} \qquad \text{(IV.3)}$$

Connecter le flacon ou le tube a réfrigérante et lesser pendant 2heurs à150c en suite diluer le contenant à un volume double (du volume initial et laisser refroidir ; après on a ajouté 2gouttes de La ferroine. Afin on à faire le titrage l'excès de $K_2Cr_2O_7$avec le sel de mohr jusqu'à changement de couleur du bleu verdâtre jusqu'à marron rougeâtre noter le volume du sel de mohr un blanc est effecteur en utilisant l'eau distillée.

Après détermination de la DCO on détermine la masse de pétrole récupéré à l'aide de la courbe d'étalonnage m Pétrole en en fonction de DCO et pour plus de détails sur la méthode DCO voir ANNEXE.

IV.4.1.3 Estimation des rendements d'élimination

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

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

$$R_E = \frac{m_E}{m_i} \times 100 \qquad \text{(IV.4)}$$

Avec $R_{E:}$ taux d'élimination des HC par les tensioactifs

m_i: masse initiale du pétrole dans le solen ($g.g^{-1}$).

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

CHAPITRE V :
RESULTAT ET DISCUSSIONS

V.1. Introduction

Lorsque les hydrocarbures sont déversés accidentellement à la surface du sol ou font l'objet de fuites de réservoirs souterrains, leur migration dans le sous-sol est contrôlée par trois forces (capillaires, visqueuses et gravitaire). Les forces de gravité et de viscosité contrôlent la migration du polluant jusqu'à la nappes phréatique qui, selon la densité du polluants, formera une accumulation a la surface supérieure ou intérieure de l'aquifère [55].

Durant cette migration, une quantité d'hydrocarbure peut piégée sous l'action des forces capillaires sous formes de gouttelettes ou de ganglions dans la zone saturée de l'aquifère et constituera ainsi la saturation résiduelle en hydrocarbures, [56,57].

L'étudeexpérimentaleprésentée dans ce chapitre a pour objectif d'étudier l'effet de l'eau des solutions tensioactives, la nature de sable sur le taux de dépollution des hydrocarbures.

Pour cette étude on a utilisé trois types de sables, les tensioactifs utilisés sont le sodium dodécyl sulfate (SDS), le dodécylbenzène sulfonâtes de sodium (SDBS). L'hydrocarbure utilisé est le pétrole brut.

V.2. Détermination de la CMC

Une étude tensiomètrique dans l'eau a été menée dans le but de déterminer les concentrations d'agrégation critiques de ces systèmes CMC. Comme nous pouvons le voir sur la figure V.1, l'adsorption des tensioactifs aux interfaces présente un profil classique pour l'ensemble des deux tensioactifs et on peut voir que la tension superficielle diminue très rapidement avec l'augmentation de la concentration d'un corps tensioactif dans le domaine des concentrations avec une présence de plateaux caractéristiques de phénomènes d'agrégation. Les valeurs de CMC ont été déterminées par l'intersection de deux segments linéaires à une courbe de la tension superficielle en fonction du logarithme de la concentration de l'agent tensioactif. Nous pouvons noter une influence bien plus importante de la longueur de la chaîne alkyle sur l'activité de la tension de surface et étant donné que la longueur de la chaîne d'agent tensio-actif est un facteur majeur de conduire à des interactions hydrophobes et de micellisation [58]. Les Valeurs de CMC des deux tensioactifs sont présentés dans le tableau. 1. Les valeurs expérimentales de CMC SDS et SDBS sont proches de ceux rapportés par Zhao et al [59].

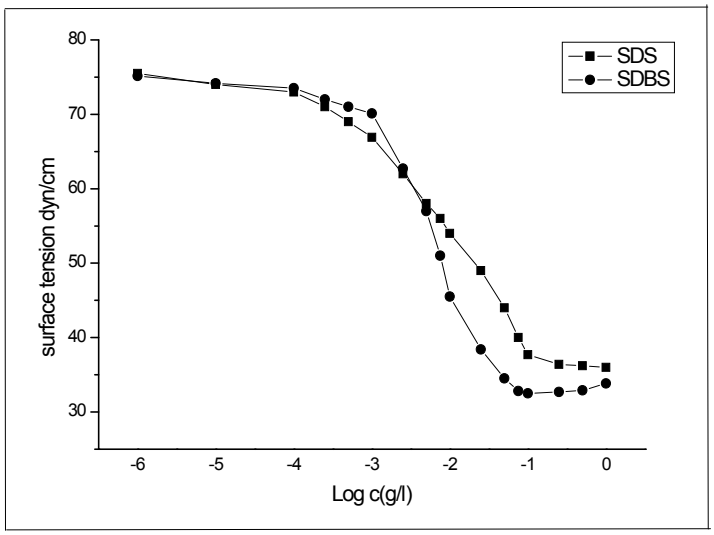
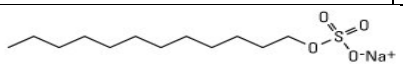
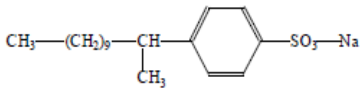


Figure V.1 : Évolution de la tension de surface en fonction de la concentration totale en tensioactif(C).

Tableau V.1 : Caractéristiques des agents tensioactifs choisis

Surfactant	Moléculaire formula	Structure	MW	CMC (mg/l)	CMC* (mg/l)
SDS	$C_{12}H_{25}SO_4Na$		288.38	1620	1586
SDBS	$C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$		348.5	794.3	963.2

CMC *: la concentration micellaire critique signalée par **Bowie Zhao et al.** [59]

V. 3. Propriétés du sol et des produits Utilisés

V.3.1 propriétés physico-chimiques du sol

Les résultats des différentes analyses et mesures effectuées sur le sol utilisé dans ce travail sont regroupés dans le tableau V. 2 :

Tableau V. 2 :propriétés physico-chimique des sables utilisés

Sable	PH	Taux d'humidité	Matière organique
Ouargla	6.87	0.138	62.99 %
Station	7.13	0.109	65.97 %
Adrar	7.12	0.280	45.24 %

V. 3.2Distribution granulométrique du sol

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

La moyenne des deux essais de tamisage réalisés sur un échantillon de 1 kg de sol sec est représentée sur les figures (V.2, V.3 et V.4)

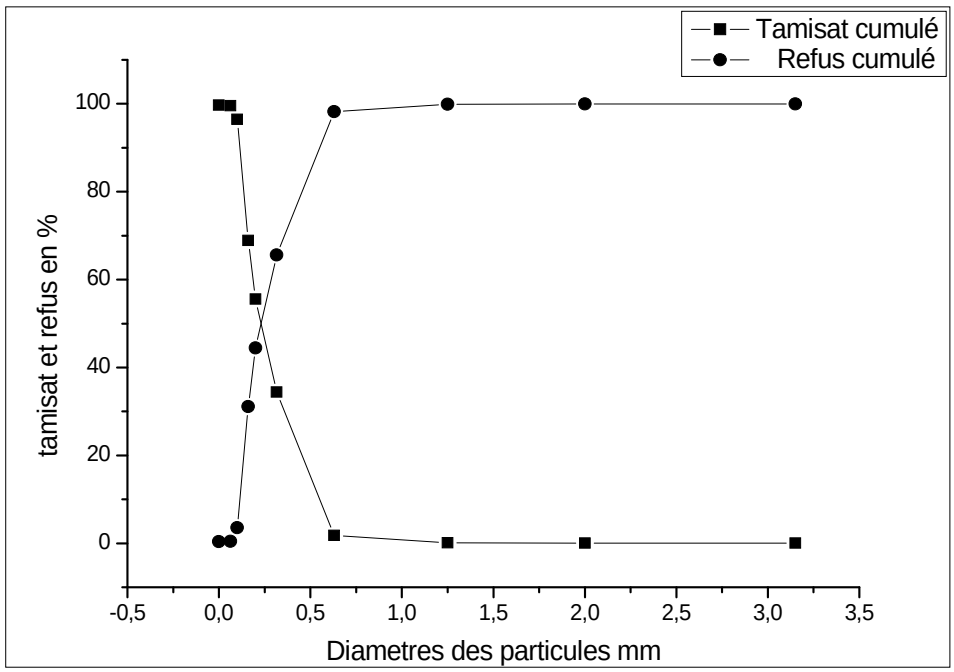


Figure V.2.Tamisat et refus de sable station

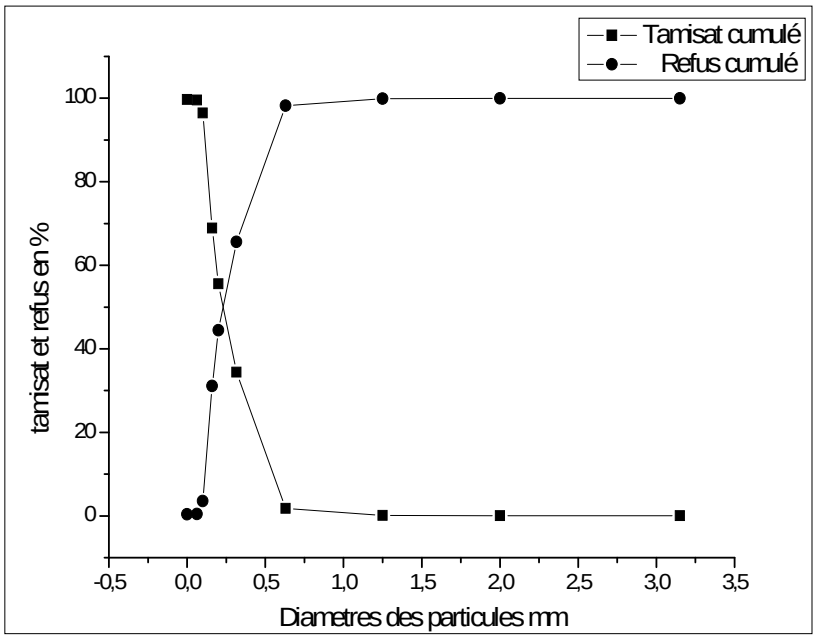


Figure V.3.Tamisat et refus de sable Adrar

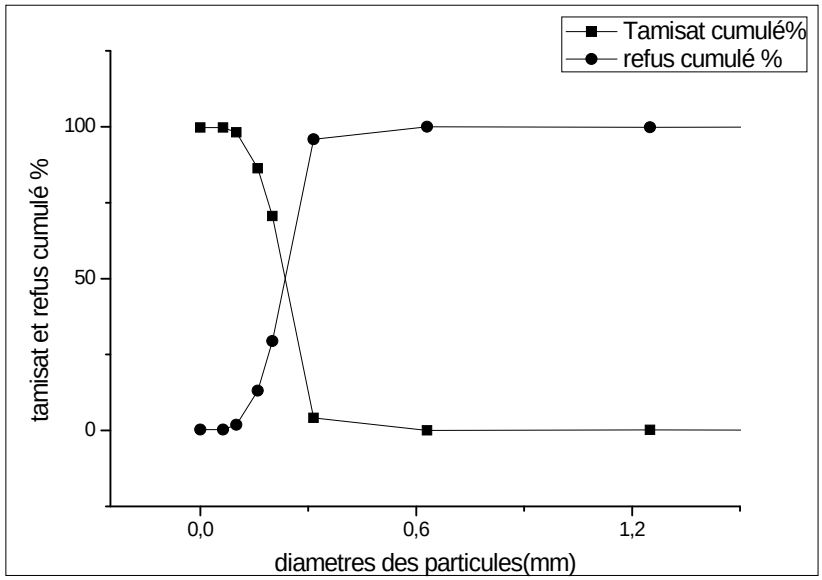


Figure V.4.Tamisat et refus de sable Ouargla

Le refuset le cumulé de tamisât exprimés en pourcentage massique sont reportés avec le diamètre de particules (di). Le diamètre moyen dp des particules de sol correspondant au d50% est déterminé à partir de la courbe de distribution granulométrique. Les diamètres moyens des particules sont mentionnés dans le Tableau V.3.

V.3.3 Détermination de la masse volumique et de la porosité du sol

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

Tableau V.3. Valeurs des masses volumiques et porosités des sables utilisés

Sable	Adrar	Station	Ouargla
ρs (g /cm3)	2,64	2,667	2,5
d_p (mm)	0.229	0.227	0.235
ε_S (%)	65.5	66.5	61.5
ε (%)	34.5	33.5	38.5

Dans le domaine de la remédiation des sols pollués, l'efficacité de l'extraction des contaminants dépend fortement des propriétés hydrodynamiques du milieu [60-61]. En effet, dans des milieux poreux de perméabilités élevées, les rendements sont toujours plus élevés [62].

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

Tableau V.4. Valeurs de la conductivité hydraulique KH et de la perméabilité k

sable	Adrar	station	Ouargla
K_H	$2.856*10^{-4} m.s^{-1}$	$2.000*10^{-4} m.s^{-1}$	$3.332*10^{-4} m.s^{-1}$
k	$2.911*10^{-11} m^2$	$2.038*10^{-11} m^2$	$3.400*10^{-12} m^2$

On comparaison des conductivités hydraulique et la perméabilité des sables utiliser pour cette étude le sable de Station possède la perméabilité la plus faible qui signifier un taux de dépollution le plus failles au contraire des cas de Ouargla et de Adrar. Ainsi, les lits de particules que nous allons étudier sont caractérisé par une très faible perméabilité, ce qui peut influencer négativement la qualité du traitement [61]. Dans ce contexte, Burton et al et Klein et al affirment que l'utilisation des tensioactifs se présente comme moyen très avantageux

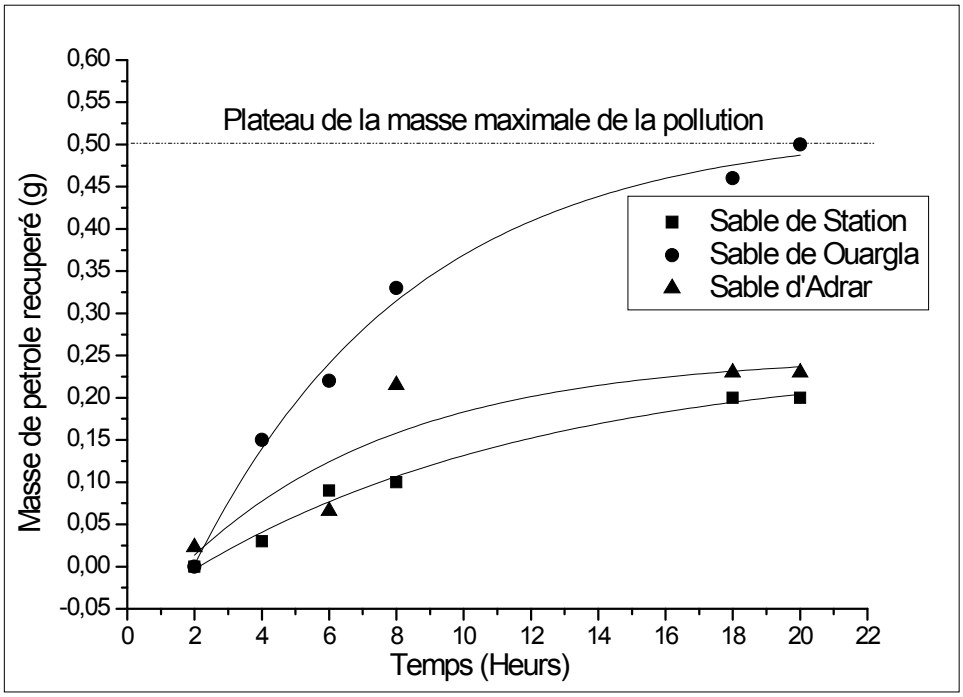
pour soulever ce problème, [63,64].Toutefois, les tensioactifs avec leur tendance amphiphile peuvent provoquer, selon le milieu, une considérable réduction de perméabilité, [65,66]. Selon Lee et Cody et Burton et al, ce comportement est généralement rencontré pour des tensioactifs chargés (anioniques et cationiques), [62,66].

V.4.Lavage en batch d'un sol contamine par le pétrole

Dans cette partie, nous exploitons le procédé de lavage en batch d'un sol pollué par le Pétrole en utilisant des tensioactifs anioniques. Le lavage est mené pour une contaminationd'un mois et 10mois avec un rapport de contamination 25 g et 50g de pétrole dans 1 kg de sable.

Les profils de désorption de pétrole brut en fonction du temps dans des solutions aqueuses contenant des agents tensioactifs anioniques au cours des procédés de lavage effectués avec troissable et deux tensioactifs sont présentés dans les figures V (5, 6, 7) respectivement.

Les résultats indiquent que pour les mêmes concentrations en tensioactifs la plus forte concentration d'huile dans la solution a été trouvée avec l'agent tensioactif SDBS. Cependant, la plus faible a été obtenue avec SDS, pour diffèrent teneur en pétrole et pour les trois sables.



FigureV.5 Evolution de désorption de pétrole en présence de SDBS pour une contamination de 10 mois.

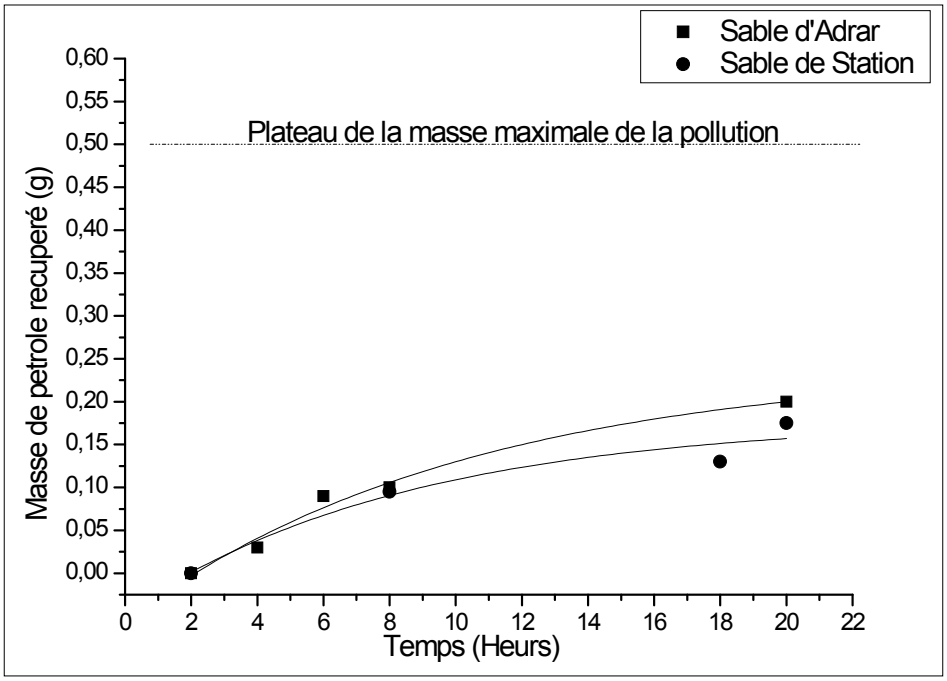


Figure V.6 Evolution de désorption de pétrole en présence de SDS pour une contamination de 10 mois.

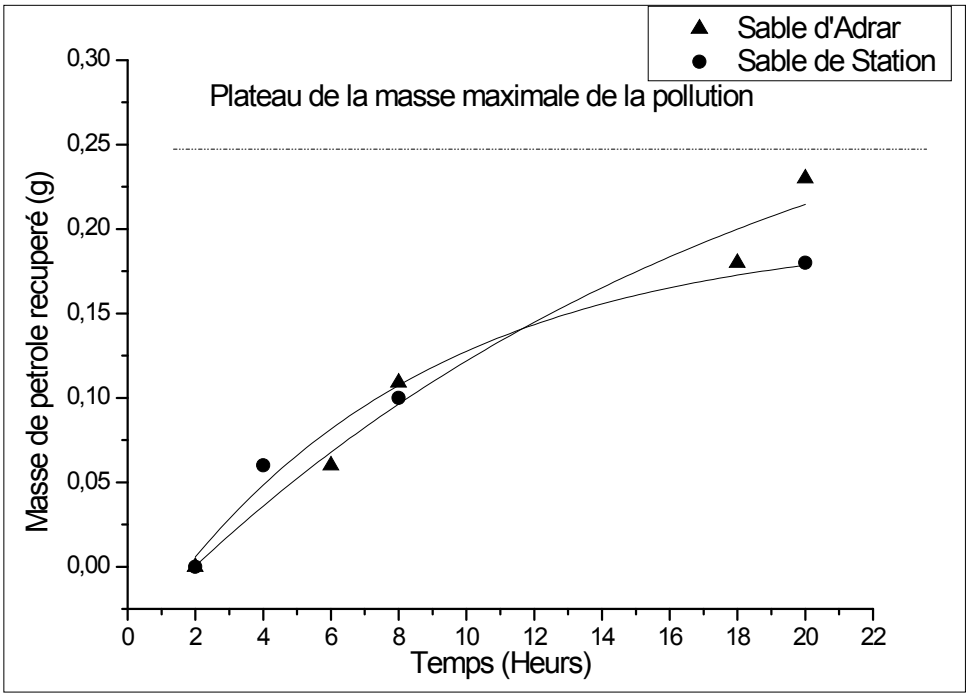


Figure V.7.Evolution de désorption de pétrole en présence de SDS pour une contamination de 1 mois.

D'après les figuresV.7, nous remarquons que pour les trois sables l'allure des courbes est semblable. La masse du pétrole dans la phase liquide augmente au cours du lavage jusqu'à atteindre un maximum.

Les figures indiquent que la nature de sable et de tensioactif a un effet très important sur l'évolution de la masse du pétrole dans la phase liquide. Et nous constatons que le maximum de de la masse est atteint après 20 h de lavage.

D'après les figures représentés ci-dessus, on remarque que le taux de désorption estimportant quand la taille des particules est grand. Ceci est relatif à la surface spécifique del'adsorbant qui augmente avec la diminution du diamètre des grains. Plus en plus la taille des particules est petit la surface spécifique augmente qui implique une augmentation de taux d'adsorption et une diminution de taux de désorption.

V.5Cinétique de désorption :

V.5.1Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagrangien)

La cinétique du pseudo premier ordre est exprimée par la relation suivante :

$$\frac{dS_C}{dt} = k\left(S_C{}^* - S_C\right) \qquad \text{(V.1)}$$

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

En intégrant Eq.1, nous obtenons l'équation suivante :

$$S_C = S_C{}^*\left(1 - e^{-kt}\right) \qquad \text{(V.2)}$$

Le paramètre *k* de chaque agent tensio-actif a été obtenu en ajustant EQ.2 aux données expérimentales.

D'après la figure précédente, on voie que les données expérimentales dévient Clairement des données théoriques du modèle. Le facteur de corrélation donne une valeur raisonnable. Toutes ces valeurs sont représentées sur les tableaux (5.6.7.8.9) A la fin on peut conclure que la cinétique répond au modèle Lagrangien.

V.5.2Modèle de la cinétique du deuxième ordre

Une cinétique est du deuxième ordre, est exprimée par la formule suivante :

$$\frac{ds_c}{dt} = k.(S_c^{\bar{*}} - S_C)^2 \qquad (V.3)$$

k : le coefficient de transfert de masse (heur^{-1}).

S_c : La concentration d'huile dans la phase aqueuse à l'instant t (g / l).

S_c^* :La concentration d'huile saturée (g / l).

En intégrant Eq. 3, nous obtenons l'équation suivante :

$$\frac{\mathbf{1}}{S_c} = \frac{\mathbf{1}}{S_c^{\bar{*}}} - \frac{\mathbf{1}}{K.S_c^{*2}}\frac{\mathbf{1}}{t} \qquad (V.4)$$

Le paramètre *k* de chaque agent tensio-actif a été obtenu en traçant 1/Sc en fonction de 1/t en trouvent les résultats suivants :

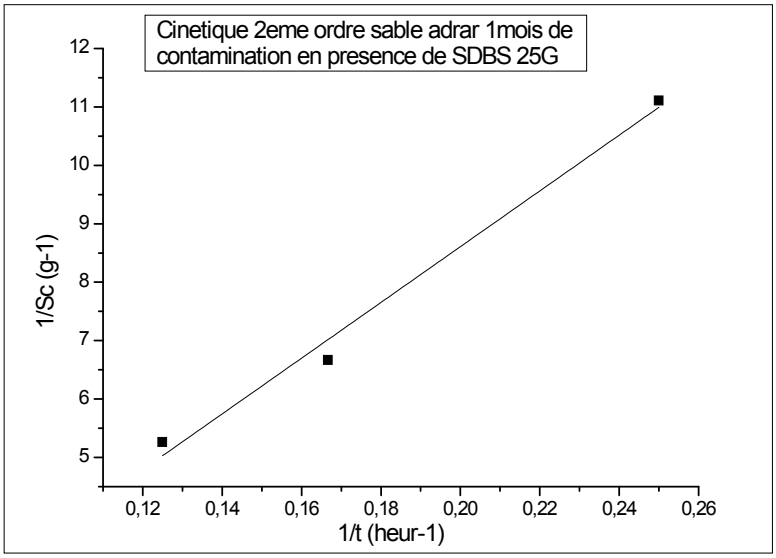


Figure V.8 :cinétique 2éme ordre sable Adrar 1mois de contamination

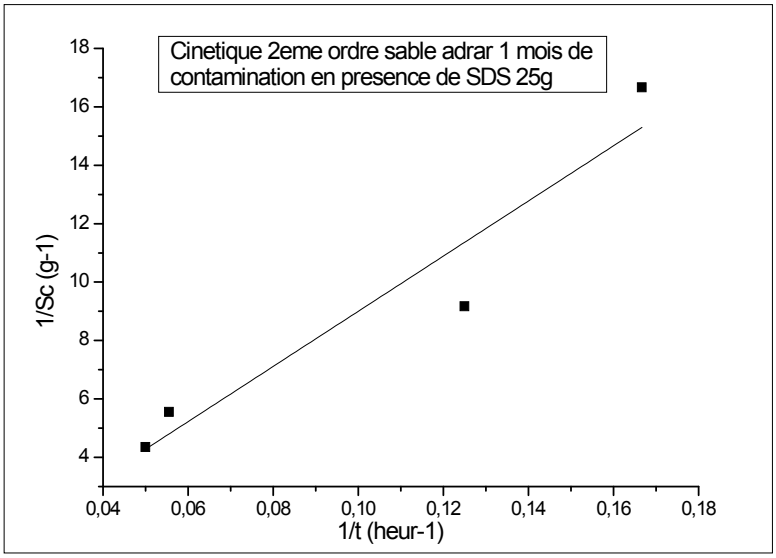


Figure V.9 : cinétique 2éme ordre sable Adrar 1mois de contamination

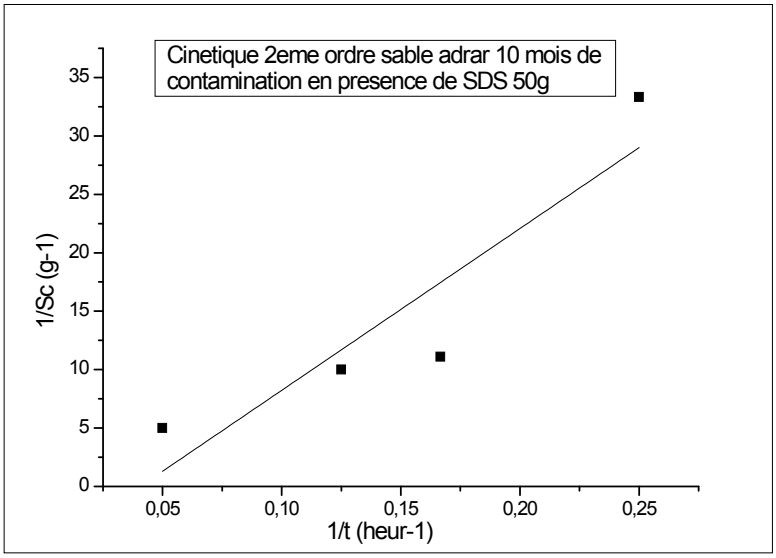


Figure V.10 : cinétique 2éme ordre sable Adrar 10 mois de contamination

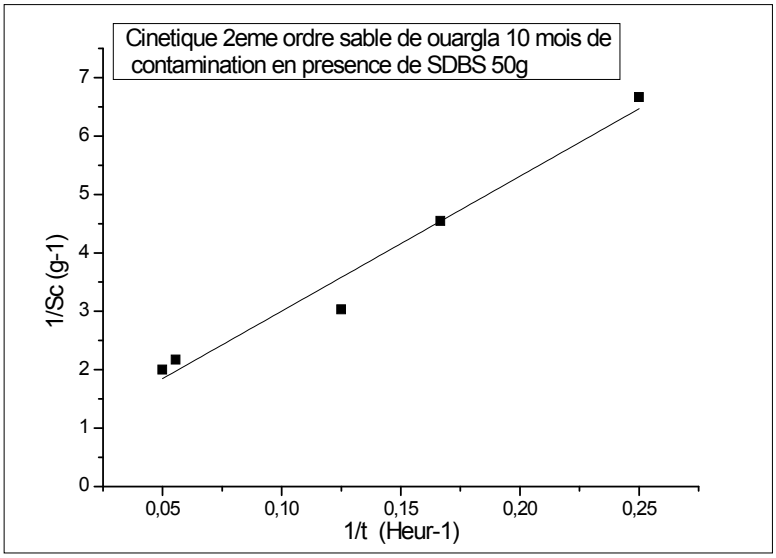


Figure V.11 : cinétique 2éme ordre sable Ouargla 10 mois de contamination

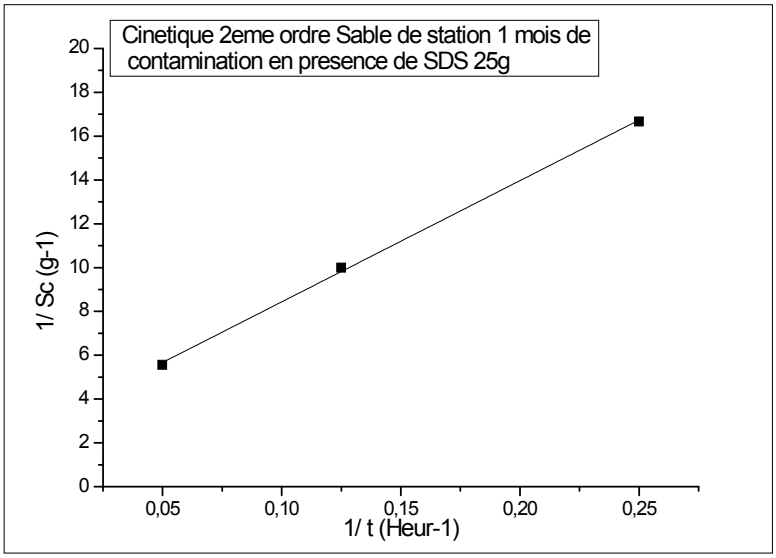


Figure V.12 : cinétique 2éme ordre sable station 1 mois de contamination

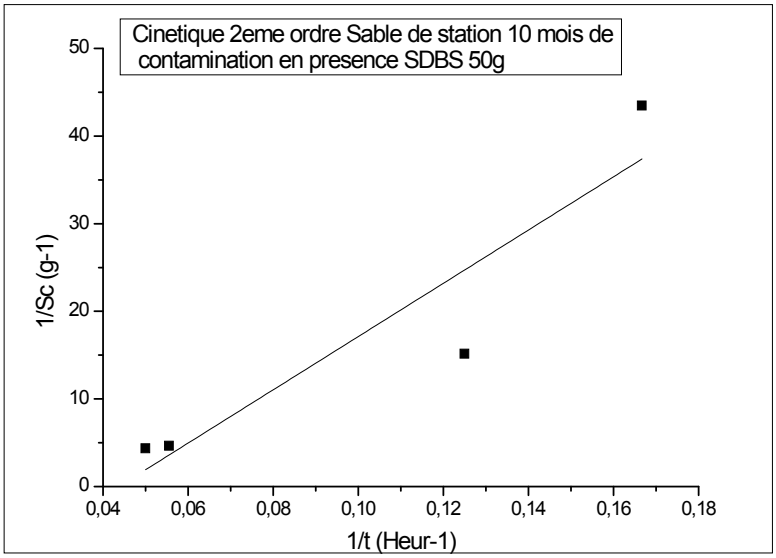


Figure V.13 : cinétique 2éme ordre sable station 10 mois de contamination

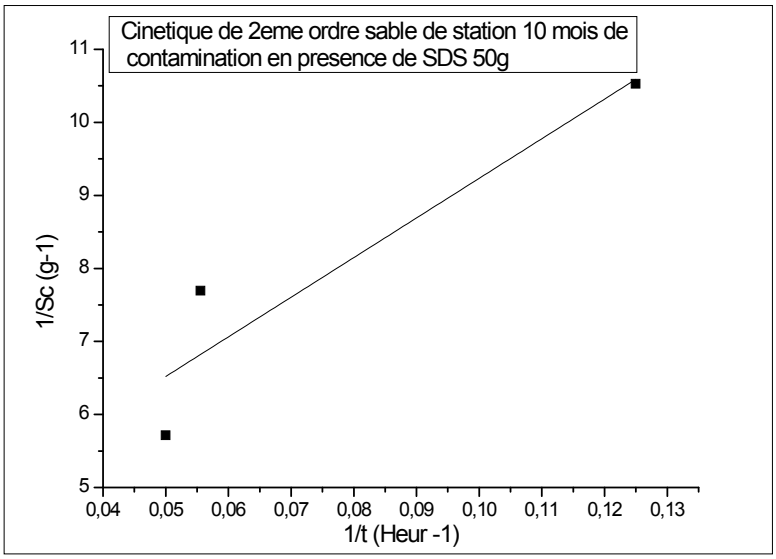


Figure V.14 : cinétique 2éme ordre sable station 10 mois de contamination

D‘après la courbe précédente, il apparaît clairement que les données expérimentales se rencontrent avec les données théoriques. Le facteur de corrélation est varient entre 0.76 et 0.99 Donc on conclure que la cinétique de désorption de pétrole peut être représentée par une cinétique du second ordre.

Pour l'examen de la fiabilité des modèles proposés nous avons calculé les facteurs de corrélation des deux équations ainsi que les constantes cinétique de chaque modèle. Ces derniers sont regroupés dans le tableau suivant :

	SDS		SDBS	
Cinétique du Premier ordre	R^2	0.945	R^2	0.8 316
	S_c^*	5.41	S_c^*	232.27
	K	0.00206	K	9.97
Cinétique du deuxième ordre	R^2	0.88	R^2	0.98
	S_c^*	-2.272	S_c^*	1.065
	K	0.002	K	0.02

Tableau V.5 Sable Adrar 1mois de contamination en présence de SDBS et SDS 25g

	SDS		SDBS	
Cinétique du Premier ordre	R^2	0.923	R^2	0.886
	S_c^*	0.517	S_c^*	1.5
	K	0.0247	K	0.018
Cinétique du deuxième ordre	R^2	0.76	R^2	0.867
	S_c^*	-0.177	S_c^*	-0.34
	K	0.230	K	0.147

Tableau V.6 Sable Adrar 10 mois de contamination en présence de SDBS et SDS 50g

	SDS		SDBS	
Cinétique du Premier ordre	R^2	0.88	R^2	0.875
	S_c^*	0.30	S_c^*	377
	K	0.038	K	$2.94*10^{-5}$
Cinétique du deuxième ordre	R^2	0.76	R^2	0.8
	S_c^*	0.263	S_c^*	-0.075
	K	0.266	K	0.585

Tableau V.7 Sable station 10 mois de contamination en présence de SDBS et SDS 50g

	SDS	
Cinétique du Premier ordre	$\overline{R^2}$	0.926
	S_c^*	0.29
	K	0.048
Cinétique du deuxième ordre	$\overline{R^2}$	0.998
	S_c^*	0.344
	K	0.152

Tableau V.8 Sable station 1 mois de contamination en présence de SDS 25g

	SDBS	
Cinétique du Premier ordre	$\overline{R^2}$	0.932
	S_c^*	0.685
	K	0.065
Cinétique du deuxième ordre	$\overline{R^2}$	0.964
	S_c^*	0.0014
	K	22222.22

Tableau V.9 Sable Ouargla 10 mois de contamination en présence de SDBS 50g

Les résultats sont donnés dans les tableaux V (5, 6, 7, 8,9) où un ajustement parfait pour les modèles cinétique du premier et deuxième ordre a été obtenue pour les deux agents tensioactifs et pour les trois sables. En effet, ces résultats indiquent que les valeurs des constantes des cinétiques dépendent de la nature des agents tensioactifs et même des propriétés physicochimique des sables. Par conséquent, la cinétique de la solubilisation pétrole brut semble être influencée par la structure de tensioactifs.

L'effet de la structure des tensioactifs sur l'évolution de rendement de pétrole récupéré après 20 heures de dépollution est présenté sur la figure V.15.

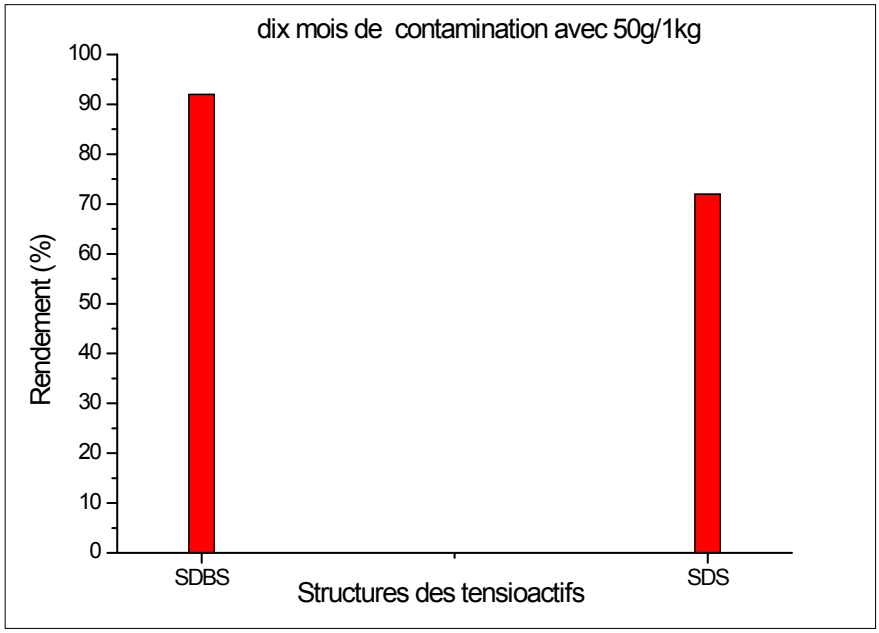


Figure 15. Rendement de Lavage en batch Sable station

Il ressort des résultats obtenus que la structure et la CMC des tensioactifs (voir tableau)àun effet remarquable sur les rendements de dépollution.

Le rendement du pétrole récupéré par les tensioactifs montrent bien l'efficacité du tensioactif anionique dans le procédés de dépollution, Selon Pennell et al. (1993) les tensioactifs anioniques sont toujours qualifiés par leur pouvoir solubilisant, qui permet même à des faibles concentrations de solubiliser moyennement les substances apolaires [67].

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail de mémoire était d'étudier l'efficacité du procédé de lavage par des solutions tensioactives dans la dépollution d'un sol contaminé par des hydrocarbures en utilisant réacteur en batch.

Pour la mise en œuvre du procédé de lavage en batch une installation expérimentale a été conçue à l'échelle du laboratoire. Dans les procédés de remédiation des sols par les tensioactifs, il est important de citer les principaux phénomènes qui gouvernent l'efficacité de ces substances, à savoir : la sorption et la désorption.

Les expériences effectuées sur le système sol/ tensioactif/ hydrocarbure, peuvent être classées en deux parties. La première partie consiste à la caractérisation physico-chimique dessables et des tensioactifs utilisés. Ensuite nous avons étudié les caractéristique physique-chimique de lavage en batch pour cette étude.

La deuxième partie consiste en l'étude de la désorption ainsi que la solubilisation de pétrole par les solution tensioactives, et voir l'effet des paramètres(taux de contamination, type de tensioactif, l'âge de contamination, les propriétés des sables) sur la cinétique de désorption dans le procédé lavage en batch. Les tensioactifs utilisés sont le sodium dodecyl benzène sulfonate (SDBS). Et le dodécyl sulfate de sodium (SDS).

Les résultats obtenus lors de cette étude, montrent que les tensioactifs ioniques sont très performants dans le nettoyage d'un sol contaminé par les hydrocarbures. En effet, l'efficacité de ces agents de surfaces dans un procédé de lavage en batch est toujours signifiante.

Les résultats obtenus lors de cette étude, montrent que le SDBS presente des meilleur résultats parapport au SDS en terme de rendement en raison de présence de cycle aromatique qui augmente son pouvoir solubilisant et par conséquence son pouvoir d'extraction de pétrole par la diminution de la tension interfaciale entre sole et hydrocarbure, qui diminue la sorption de ce dernier dans les sols. Et on constat que la perméabilité et la porosité joue un rôle primordial dans la procédé de lavage, plus la perméabilité augmente plus le de dépollution augmente et vice versa, et plus la porosité est grande la fraction vide augmente qui facilite le procédé d'extraction par le phénomène de diffusion.

Les perspectives de recherche qui se dégagent de cette étude sont résumées dans ce qui suit :

- ✓ Utilisation d'autre type de tensioactifs (non ionique, cationique…..).
- ✓ L’efficacité des surfactants synthétiques proposés pour le lavage des sols doit être comparée (coût et biodégradabilité) à celle des biosurfactants pour mettre en valeur leur utilisation dans de tels procédés.

ANNEXE

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

[1] SOLTANIM., (2004).Distribution lipidique et voies métaboliques chez quatreBactéries Gram négatives hydrocarbonoclastes. Variation en fonction de la source deCarbone. Thèse de doctorat de l'université Paris 6, spécialité chimie analytique**.**

[2] GABET S., (2004).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 d'eau, p. 177**.**

[3] PERFUMO A., SMYTH T. J. P., MARCHANT R. et BANAT, I. M.,(2010).Production and rôles of biosurfactants and bioemulsifiers in accessinghydrophobic substrats. In Timmis, K.N. (Ed.), Handbook of Hydrocarbon and LipidMicrobiology. Springer- Verlag, Berlin Heidelberg, 1501–1512.

[4] BALLERINI D. et VANDECASTEELE J. P., (1999).La restauration par voie microbiologique des sols contaminés par les polluants organiques. In : Biotechnologie, coordinateur R. Scriban, 5ème édition, Edition Tech et Doc, pp. 835- 865**.**

[5] VIPULANANDAN C. ET REN X., (2000):Enhanced solubility and biodegradation ofnaphthalene with biosurfactant. Journal of Environmental Engineering, 126 (7): 629-634.

[6] BANAT M., MAKKAR R. S. ET CAMEOTRA S. S., (2000).Potential commercialapplications of microbial surfactants, Appl. Microbial. Biotechnol., 53 : 495-508.

[7] FRANENNEC J. P., LEPRINCE P., TREMBOUZE P. et FAVENNEC J. P., (1998).Le raffinage de pétrole : Pétrole brut-produits pétrolier-schéma de fabrication, Tome1.Technip.

[8] BOCARD C., 2006**.** Marées noires et sols pollués par les hydrocarbures et traitementdes pollutions. Technip, p. 12.

[9] TISSOT B. P., WELTE D. H., (1984*).*Petroleum formation and occurrence. Springer Berlin.

[10] SALIOT, A., (1981)**.**Natural hydrocarbons in sea water. In: Duursma, E.K. and Dawson, R. (Eds.), Marine organic chemistry. Elsevier, Amsterdam, pp. 327-374.

[11] BERTRAND A. R., BRIANT J., CASTELA A., DEGOBERT P., GATELLIERC MASSON M., OUDIN J.-L. et J. POTTIER., (1972*).***.**Prévention et lutte contre lapollution au cours des opérations de forage et de production en mer.Oil andGasEnergyBooksellersince.

[12] SCRIBAN R., (1999).Biotechnologie : restauration par voie biologique des solscontaminés par les polluantes organiques 5èmes éditions. Ed Lavoisi.

[13] DUCHAUFOUR P. (2001).Introduction à la science du sol - Sol, VégétationEnvironnement, 6ème Edition de l'Abrégé de pédologie, Dunod sciences, Paris, a331 p.

[14] HWANG S., RAMIREZ N., CUTRIGHT T.J. et JU L.K., (2003).The role of soilproperties in pyrene sorption and desorption. Water, Air and Soil Pollution, 143: 65-80.

[15] PIGNATELLO J.J., (1998).Soil organic matter as a nanoporous sorbent of organic pollutants. Advances in Colloid and Interface Science, 76-77: 445-467.

[16] GOBE V., LEMEE L. et AMBLES A., (2000).Structure elucidation of soilmacromoléculairelipidsby preparative pyrolysis and thermochemolysis.OrganicGeochemistry,31, 409-419.

[17] KÖGEL-KNABNER I., (2002).The macromoléculaire organic composition of plantand microbial residues as inputs to soil organic matter. SoilBiology&Biochemistry, 34:139162.

[18] WILCKE W, (2000).Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in soil – a review, Plant Nutr. Soil Sci, 163 : 229-248.

[19] ANONYME 1 (1994).Loi Canadienne sur la Protection de l'Environnement(LCPE) Liste des substances d'intérêt prioritaire - Rapport d'évaluation -Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques, 69p.

[20] RHODIA G., (1998).Guide à la décision pour le choix d'une technique dedépollution des sols. Edition entreprise Rhodia Eco service, Paris P. 413-421.

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

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

[23] VOGEL T. et BALLERINI D., (2001).Biorestauration des sols et des aquifèrescontaminéspardeshydrocarburesetdescomposéshalogénésBull.Soc.Fr.Microbiol16(3) 204- 209.

[24] L'arpent, 1995.L'arpent C (1995), Tensioactifs. Techniques de l'ingénieur, traité constantes physicochimiquesK342 : 1-14.

[25] L'arpent C. (1993) Tensioactifs**.** In Techniques de l'ingénieur. Vol. K 342, pp 1-15.

[26] Tandford, C. (1980) the hydrophobic effect: Formation of micelles and biological membranes. Wiley, New York.

[27] Israelachvili, J. (1992).Intermolecular and Surfaces Forces. 2a Ed., Academic Press Ltd.

[28] Evans, D.F; Wennerström, H. (1999).The Colloidal Domain. Where PhysicsChemistry Biology and Technology Meet. 2ed.Willey-VCH, New York.

[29] Patist, A.; Oh, S.G.; Leung, R.; Shah, D.O. (2001), Kinetics of micellization: its significance to technological processes. Colloids and Surfaces A: Phys. Eng. Asp. 176, 3-16.

[30] Rosen, M.J.; Dahanayake, M. (2000).Industrial Utilization of Surfactants: Principles and Practice, AOCS Press, Champaign.

[31] Holmberg, K. (2002), Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry. John Wiley &Sons Ltd, Vol 1 and 2. D.

[32] Holmberg, K.; Jonsson, B.; Kronberg, B.; Lindman, B. (2003), Surfactants and Polymersin Aqueous Solution. 2a Ed., John Wiley & Sons Ltd.

[33] Corti, M.; Minero, C.Degiorgio, V. (1984), Cloud Point Transition in Nonionic Micellar Solutions. J. Phys. Chem., 88, 309-317.

[34] Blankschtein, D; Thurston, G.M.; Benedek, G.B. (1985), Theory of Phase Separationin Micellar Solutions. Physical Review Letters, 54(9), 955-958.

[35] Rupert, L.A.M. (1992), a Thermodynamic Model of Clouding in Water/Alcohol EthoxylateMixtures. J. Colloid Interface Sci., 153, 92-105. G.

[36] Quina, F.H.; Hinze, W.L. (1999)**,** Surfactant-Mediated Cloud Point Extractions: An Environmentally Benign Alternative Separation Approach. Ind. Eng. Chem. Res., 38 4150-4168. F.

[37] Mackay, R.A. (1987), Solubilization, in Nonionic Surfactants: Physical Chemistry ShickM.J.Ed. Par Surfactant Science Series 23; Marcel Dekker: New York, chap. 6.

[38] Rosen, M.J. (1989)**,** Surfactants and Interfacial Phenomena. 2a Ed., John Wiley & Sons

[39] Li, J.L.; Chen, B.H. (2002) Solubilization of model polycyclic aromatic hydrocarbons by nonionic surfactants. Chem. Eng. Sci., 57, 2825-2835.

[40] Bognolo, G. (1997), Nonionic Surfactants. In Lipid Technologies and Applications, éd Gunstone, F.D. ET Padley, F.B., Marcel Dekker, New York, 633-694.

[41] Maniasso, N. (2001)**,** AmbientesMicelaresemQuímicaAnalítica. Quím. Nova, 24(1) 8793.

[42] Kuhn, G. (1993). Behavior and fate of surfactant in soil. Environ. ToxicoL. chem., 12 (10):181$18â).

[43] Vigon, B. W. ET A. J. Rubin (1989): Practicalconsiderationsin the surfactant-aided Mobilization of contaminationaquifers, J. WaterPollu. Control. Fed., 61 (71: Ê 3; s-.12a0).

[44] Liu, 2, D. A. Edwardse t R. G. Luthy (1992): Sorption of non-ionic surfactants ontosoil. WaterRês. 26 (10): 13f17-134.

[45] West, C. C. ET J. H. Harwell (1992):Surfactants and subsurface remediationenviron.Sci.technol, 26 (12): 232+f3, 3A.

[46] Adel. ET R. G. Luthy (1995): **S**orption and transport kinetics of anonionicSurfactant through an aquifèresediment. Environ. sci.technol. æ (a \ 1A32-fi 2).

[47] CASTANY G « Méthodes d'études des nappes aquifères » : AISH/IAHS publication vol. 56, pp.55–67. 1961.

[48] DE MARSILY G., Hydrogéologie **:** comprendre et estimer les écoulements souterrains et le transport des polluants. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris. 1994.

[49] G. Castany : Principes et méthodes de l'hydrogéologie, Dunos, 1982.

[50] **N**. Z. Sun and J. F. Thovert:Mathematicalmodeling of ground water pollution Springer-Verlag, Berlin, 1996.

[51] J. M. Coulson and J. F. Richardson:Chemical engineering Vol 2, Fifth Edition Butterworth-Heinemann, 2002.

[52] J. Bear and A. Verruijt**:**Modelinggroundwater flow and pollution, DreadedPublishing Company, 1982.

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

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

[55] Seagren, E. A.; Rittman, B. E.; Valochi, J. A.: Quantitative evaluation of flushing and biodegradation for enhancing in situ dissolution of no aqueous-phase liquids, Envir. Sci. And Technol. 28(5), 833–839, (1994).

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

[57] Mayer, A.S.; Miller, C.T. : An experimental investigation of pore-scale distributions of no aqueous phase liquid sat residual saturation, Transport in porous Media (10) 57-80(1993).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Calcule de DCO :

$$DCO = \frac{(VB - VA) * N * 8000}{X}$$

Vb : volume de sel de mohr utilisé pour le blanc.

Va : volume de sel de mohr utilisé pour l'échantillon.

N : normalité de sel de mohr.

X : volume d'échantillon.

Fc : facteur de correction (20/N avec N est le volume du sel de mohr pour le blanc)

NB : dans l'ordre de l'économise les produits utiliser, on utilise des volumes petits suivant le Tableau suivant :

Volume d'échantillon (ml)	C2Cr2O7(ml)	H2SO4+AgSO4 (ml)	HgSO4 (g)	Sel de mohr (mole /l)	Volume final (ml)
10	5	15	0 ,2	0,05	70
20	10	30	0,4	0,10	140
30	15	45	0,6	0,15	210
40	20	60	0,8	0,20	280
50	25	75	1	0,25	350

DCO≤120mg /l pour sel de mohr de normalité 0,25N (0,25M)

Sel de mohr (M 391,971g /mole)

Solution (ml)	M(Fe(NH4)2(SO4)2) (g)	VolumeH2SO4 (ml)
1000	98	20
500	49,02	10
250	23,5	5
100	9,8	2
50	4,9	1
25	2,45	0,5

Préparation des solutions à diffèrent concentrât (normalité) :

Pour 1L +1000ml **:**

M (Fe(NH4)2(SO4)2)(g)	concentration
98	0,25
78,4	0,2
58,8	0,15
49,2	0,125
39,2	0,10
19,6	0,05

Pour (500ml) :

M (Fe(NH4)2(SO4)2)(g)	concentration
49	0,25
39,2	0,2
29,4	0,15
24,5	0,125
19,6	0,10
9,8	0,05

Pour une solution de sel de mohr 0,05N (mol/l) :

Volume solution (ml)	Volume d'H2SO4 (ml)	M Fe(NH4)(SO4)2 (g)
25	0,5	0,49
50	1	0,98
100	2	1,96
200	4	3,92
250	5	4,9
500	10	9,8
1000	20	19,6
10	0,2	0,196
0,05	0,1	0,098

Pour une solution de sel de mohr 0,125N :

Volume solution (ml)	Volume d'H2SO4 (ml)	M Fe(NH4)(SO4)2 (g)
05	0,1	0,246
10	0,2	0,492
25	0,5	1,23
50	1	2,4
100	2	4,902
150	3	7,38
200	4	9,84
250	5	12,3
500	10	24,6
1000	20	49,02

Préparation des solutions $K_2Cr_2O_7$

Chromate de potassium : 0 ,25N

Pour préparer la solution il faut Sécher environ 15-20g $C_2Cr_2O_7$ de pendant 2heurs à 105Cº Laisser refranchir dans un dessiccateur. Peser 12,259g de $K_2Cr_2O_7$, dissoudre cette quantité Dans 500g d'eau distillée, agiter jusqu'à dissolution en suite compléter jusqu'à 1L avec de L'eau distillée.

Réactif acide sulfurique (96%)

Mettre 5,4g de sulfate d'argent dans 1kg H_2SO_4 (d=1,83 /1kg=545ml), la dissolution de d'Ag_2SO_4 dans H_2SO_4 se fait dans 2jours laissé le mélange dans un flacon.

Solution de sulfate d'ammonium ferreux (sel de mohr) :0,125N

Mettre 49,02g de $Fe(NH_4)_2$, (SO_4) dans 500ml d'eau distillée 20ml d'H_2SO_4 concentrée. Mettre cette solution dans une fiole de 1000ml et compléter le volume avec de l'eau distillée (Le titre de la solution démunie avec le temps donc il faut le amtrôler à chaque for).

Déterminer du titre exact du sel de mohr :

Diluer 10ml $K_2Cr_2O_7$dans 100ml d'eau, ajouter 30ml d'H_2SO_4concentré après Refroidissement ajouter 19 goutes de févoire en suite titre avec le sel de mohr.

Molarité (sel de mohr)= volume de 0,0417M(0,25) /volume de sel de mohr NB : normalité sel

De mohr =molarité de sel de mohr

Solution de revoir (indicateur)

Dessouche 1,48g de phenauthroline monohydrate +0,695g de $FeSO_4 7H_2O$ dans 50 ml d'eau Distillée après dissolution complété jusqu'à 10ml.

Sulfate de mesure :

Phtalate d'hydro que de potassium :

En utilisant le $H_5C_8O_4K$. Séché à 120C préparer une pollution contenant 425mg 1L. La DCO De cette solution est 500mg /l (cette solution peut être stocké dans un réfrigérante à4Cpendant 3-4moin).

Coalesce([Prénom]+" "+[Nom],[Nom],[Prénom],[Adresse de messagerie],[Société])

Coalesce([Nom]+" "+[Prénom],[Nom],[Prénom],[Adresse de messagerie],[Société])

Coalesce([Prénom],[Nom],[Adresse de messagerie],[Société]) Is Not Null

"Professionnel"

[Heure de fin]>[Heure de début]

0

Coalesce([Prénom]+" "+[Nom],[Nom],[Prénom],[Adresse de messagerie],[Société])

Coalesce([Nom]+" "+[Prénom],[Nom],[Prénom],[Adresse de messagerie],[Société])

Coalesce([Prénom],[Nom],[Adresse de messagerie],[Société]) Is Not Null

"Professionnel"

0

"Bon"

0

"Bon"

Coalesce([Prénom]+" "+[Nom],[Nom],[Prénom],[Adresse de messagerie],[Société])

Coalesce([Nom]+" "+[Prénom],[Nom],[Prénom],[Adresse de messagerie],[Société])

Coalesce([Prénom],[Nom],[Adresse de messagerie],[Société]) Is Not Null

"Professionnel"

[Heure de fin]>[Heure de début]

Today()

"Bon"

1

0

0

No

[Heure de fin]>[Heure de début]

Coalesce([Prénom]+" "+[Nom],[Nom],[Prénom],[Adresse de messagerie],[Société])

Coalesce([Nom]+" "+[Prénom],[Nom],[Prénom],[Adresse de messagerie],[Société])

Coalesce([Prénom],[Nom],[Adresse de messagerie],[Société]) Is Not Null

"Professionnel"

Coalesce([Prénom]+" "+[Nom],[Nom],[Prénom],[Adresse de messagerie],[Société])

Coalesce([Nom]+" "+[Prénom],[Nom],[Prénom],[Adresse de messagerie],[Société])

Coalesce([Prénom],[Nom],[Adresse de messagerie],[Société]) Is Not Null

"Professionnel"

[SousTotal]+[TVA]

0

0

No

Coalesce([Prénom]+" "+[Nom],[Nom],[Prénom],[Adresse de messagerie],[Société])

Coalesce([Nom]+" "+[Prénom],[Nom],[Prénom],[Adresse de messagerie],[Société])

Coalesce([Prénom],[Nom],[Adresse de messagerie],[Société]) Is Not Null

"Professionnel"

Coalesce([Prénom]+" "+[Nom],[Nom],[Prénom],[Adresse de messagerie],[Société])

Coalesce([Nom]+" "+[Prénom],[Nom],[Prénom],[Adresse de messagerie],[Société])

Coalesce([Prénom],[Nom],[Adresse de messagerie],[Société]) Is Not Null

"Professionnel"

Coalesce([Prénom]+" "+[Nom],[Nom],[Prénom],[Adresse de messagerie],[Société])

Coalesce([Nom]+" "+[Prénom],[Nom],[Prénom],[Adresse de messagerie],[Société])

Coalesce([Prénom],[Nom],[Adresse de messagerie],[Société]) Is Not Null

"Professionnel"

Coalesce([Prénom]+" "+[Nom],[Nom],[Prénom],[Adresse de messagerie],[Société])

Coalesce([Nom]+" "+[Prénom],[Nom],[Prénom],[Adresse de messagerie],[Société])

Coalesce([Prénom],[Nom],[Adresse de messagerie],[Société]) Is Not Null

"Professionnel"

=Today()

[Date de livraison]>=Today()

No

"Non démarrée"

Coalesce([Prénom]+" "+[Nom],[Nom],[Prénom],[Adresse de messagerie],[Société])

Coalesce([Nom]+" "+[Prénom],[Nom],[Prénom],[Adresse de messagerie],[Société])

Coalesce([Prénom],[Nom],[Adresse de messagerie],[Société]) Is Not Null

"Professionnel"

Coalesce([Prénom]+" "+[Nom],[Nom],[Prénom],[Adresse de messagerie],[Société])

Coalesce([Nom]+" "+[Prénom],[Nom],[Prénom],[Adresse de messagerie],[Société])

Coalesce([Prénom],[Nom],[Adresse de messagerie],[Société]) Is Not Null

"Professionnel"

Coalesce([Prénom]+" "+[Nom],[Nom],[Prénom],[Adresse de messagerie],[Société])

Coalesce([Nom]+" "+[Prénom],[Nom],[Prénom],[Adresse de messagerie],[Société])

Coalesce([Prénom],[Nom],[Adresse de messagerie],[Société]) Is Not Null

"Temps plein"

[Prix unitaire]*[Quantité]*(1-[Remise])

0

0

0

"Aucun"

=Today()

0

0

0

[Heure de fin]>[Heure de début]

[Date de fin]>=[Date de début]

"Non soumise"

=Today()

No

Coalesce([Prénom]+" "+[Nom],[Nom],[Prénom],[Adresse de messagerie],[Société])

Coalesce([Nom]+" "+[Prénom],[Nom],[Prénom],[Adresse de messagerie],[Société])

Coalesce([Prénom],[Nom],[Adresse de messagerie],[Société]) Is Not Null

"Professionnel"

Coalesce([Prénom]+" "+[Nom],[Nom],[Prénom],[Adresse de messagerie],[Société])

Coalesce([Nom]+" "+[Prénom],[Nom],[Prénom],[Adresse de messagerie],[Société])

Coalesce([Prénom],[Nom],[Adresse de messagerie],[Société]) Is Not Null

"Professionnel"

[SousTotal]+[TVA]+[Expédition]

0

0

0

[Somme initiale du contrat]+[Modifier les commandes]

[Terminé précédemment]+[Achevé pendant cette période]

([Terminé précédemment]+[Achevé pendant cette période])*0.05

([Terminé précédemment]+[Achevé pendant cette période])-(([Terminé précédemment]+[Achevé pendant cette période])*0.05)+[TVA]

(([Terminé précédemment]+[Achevé pendant cette période])-(([Terminé précédemment]+[Achevé pendant cette période])*0.05)+[TVA])-[Paiements précédents]

0

0

0

0

0

0

Today()

"1 - Nouveau"

"1 - Critique"

=Today()

Veuillez vérifier que les champs État et Résolution sont synchronisés

[État]="3 - Résolu"

[Résolution] Is Null

Si vous définissez l’état Résolu sans spécifier de résolution, le système génère une erreur qui empêche l’enregistrement des données

Vous devez sélectionner une résolution.

[État]="4 - Fermé"

[Résolution] Is Null

Si vous définissez l’état Fermé sans spécifier de résolution, le système génère une erreur qui empêche l’enregistrement des données

Pour fermer un problème, vous devez au préalable le résoudre.

[Résolution] Is Not Null

Si l’état n’est ni Résolu ni Fermé, mais que vous avez spécifié une résolution, veuillez effacer cette dernière

Résolution

Null

Veuillez vérifier que les champs État et Résolution sont synchronisés

[État]="3 - Résolu"

[Résolution] Is Null

Si vous définissez l’état Résolu sans spécifier de résolution, le système génère une erreur qui empêche l’enregistrement des données

Vous devez sélectionner une résolution.

[État]="4 - Fermé"

[Résolution] Is Null

Si vous définissez l’état Fermé sans spécifier de résolution, le système génère une erreur qui empêche l’enregistrement des données

Pour fermer un problème, vous devez au préalable le résoudre.

[Résolution] Is Not Null

Si l’état n’est ni Résolu ni Fermé, mais que vous avez spécifié une résolution, veuillez effacer cette dernière

Résolution

Null

0

"Bon"

0

0

0

IIf([Date de retour] Is Null,"CheckedOut","Returned")

Today()

IIf([Date de retour] Is Null,"CheckedOut","Returned")

Today()

IIf([Date de retour] Is Null,"Loaned","Returned")

Today()

[Heure de fin]>[Heure de début]

Coalesce([Prénom]+" "+[Nom],[Nom],[Prénom],[Adresse de messagerie],[Société])

Coalesce([Nom]+" "+[Prénom],[Nom],[Prénom],[Adresse de messagerie],[Société])

Coalesce([Prénom],[Nom],[Adresse de messagerie],[Société]) Is Not Null

"Professionnel"

0

0

No

Coalesce([Prénom]+" "+[Nom],[Nom],[Prénom],[Adresse de messagerie],[Société])

Coalesce([Nom]+" "+[Prénom],[Nom],[Prénom],[Adresse de messagerie],[Société])

Coalesce([Prénom],[Nom],[Adresse de messagerie],[Société]) Is Not Null

"Professionnel"

[Prix unitaire]*[Quantité]*(1-[Remise])

0

0

0

"Aucun"

IIf([État]="Terminé",No,Yes)

=Today()

0

0

0

"Neuf"

Coalesce([Prénom]+" "+[Nom],[Nom],[Prénom],[Adresse de messagerie],[Société])

Coalesce([Nom]+" "+[Prénom],[Nom],[Prénom],[Adresse de messagerie],[Société])

Coalesce([Prénom],[Nom],[Adresse de messagerie],[Société]) Is Not Null

"Professionnel"

1

No

0

Coalesce([Prénom]+" "+[Nom],[Nom],[Prénom],[Adresse de messagerie],[Société])

Coalesce([Nom]+" "+[Prénom],[Nom],[Prénom],[Adresse de messagerie],[Société])

Coalesce([Prénom],[Nom],[Adresse de messagerie],[Société]) Is Not Null

"Professionnel"

Coalesce([Prénom]+" "+[Nom],[Nom],[Prénom],[Adresse de messagerie],[Société])

Coalesce([Nom]+" "+[Prénom],[Nom],[Prénom],[Adresse de messagerie],[Société])

Coalesce([Prénom],[Nom],[Adresse de messagerie],[Société]) Is Not Null

"Professionnel"

"Ouvert"

0

0

No

0

0

0

0

IIf([État] In ("Terminé","Différé"),No,Yes)

[Date de fin]>=[Date de début]

"2 - Moyenne"

"Non commencé"

Now()

Not Update([Date de modification])

Date de modification

Now()

0

0

0

=Today()

0

Coalesce([Prénom]+" "+[Nom],[Nom],[Prénom],[Adresse de messagerie],[Société])

Coalesce([Nom]+" "+[Prénom],[Nom],[Prénom],[Adresse de messagerie],[Société])

Coalesce([Prénom],[Nom],[Adresse de messagerie],[Société]) Is Not Null

"Professionnel"

[Quantité]*[Prix unitaire]

0

0

[Prix unitaire]*[Quantité]*(1-[Remise])

0

0

0

"Aucun"

IIf([État]="Terminé",No,Yes)

=Today()

0

0

0

"Neuf"

Concat([Année du budget]," - ",[Trimestre du budget])

DateDiff(MONTH,[Date de début],[Date de fin])*[Taux de location]

[Date de fin]>=[Date de début]

0

0

[Heure de fin]>[Heure de début]

Coalesce([Prénom]+" "+[Nom],[Nom],[Prénom],[Adresse de messagerie],[Société])

Coalesce([Nom]+" "+[Prénom],[Nom],[Prénom],[Adresse de messagerie],[Société])

Coalesce([Prénom],[Nom],[Adresse de messagerie],[Société]) Is Not Null

"Professionnel"

0

No

[Heure de fin]>[Heure de début]

Coalesce([Prénom]+" "+[Nom],[Nom],[Prénom],[Adresse de messagerie],[Société])

Coalesce([Nom]+" "+[Prénom],[Nom],[Prénom],[Adresse de messagerie],[Société])

Coalesce([Prénom],[Nom],[Adresse de messagerie],[Société]) Is Not Null

"Professionnel"

"En cours"

Coalesce([Prénom]+" "+[Nom],[Nom],[Prénom],[Adresse de messagerie],[Société])

Coalesce([Nom]+" "+[Prénom],[Nom],[Prénom],[Adresse de messagerie],[Société])

Coalesce([Prénom],[Nom],[Adresse de messagerie],[Société]) Is Not Null

"Professionnel"

Coalesce([Prénom]+" "+[Nom],[Nom],[Prénom],[Adresse de messagerie],[Société])

Coalesce([Nom]+" "+[Prénom],[Nom],[Prénom],[Adresse de messagerie],[Société])

Coalesce([Prénom],[Nom],[Adresse de messagerie],[Société]) Is Not Null

"Professionnel"

Coalesce([Prénom]+" "+[Nom],[Nom],[Prénom],[Adresse de messagerie],[Société])

Coalesce([Nom]+" "+[Prénom],[Nom],[Prénom],[Adresse de messagerie],[Société])

Coalesce([Prénom],[Nom],[Adresse de messagerie],[Société]) Is Not Null

"Professionnel"

IIf([État] In ("Terminée","Différée"),No,Yes)

[Pourcentage achevé] Between 0 And 1

"2 - Moyenne"

0

"Non commencée"

Cette macro de données vérifie que l'état est correctement défini quand le pourcentage d'achèvement est mis à jour. Ou inversement, elle vérifie que le champ Pourcentage achevé est défini correctement quand l'état est mis à jour.
Pourcentage achevé : 0 correspond à 0 % et 1 correspond à 100 %

[Pourcentage achevé]=0

Si le champ Pourcentage achevé est défini sur la valeur par défaut, vérifier l'état

[État]="Terminée"

Si l'état est modifié sur Terminée, définir le champ Pourcentage achevé sur 100 %

Pourcentage achevé

1

[Pourcentage achevé]=1

Si le champ Pourcentage achevé est défini sur 100 %, définir l’état sur Terminée

[État]

"Completed"

[État]="Terminée" Or [État]="Non commencée"

Si le pourcentage d’achèvement de la tâche est compris entre 0 % et 100 % et qu’elle est définie comme étant Terminée ou Non commencée, appliquer l’état En cours

État

"In Progress"

Cette macro de données vérifie que l'état est correctement défini quand le champ Pourcentage achevé est mis à jour. Ou inversement, elle vérifie que le champ Pourcentage achevé est défini correctement quand l'état est mis à jour.
Pourcentage achevé : 0 correspond à 0 % et 1 correspond à 100 %

Update([Pourcentage achevé])

[Pourcentage achevé]=1

Si le pourcentage d'achèvement de la tâche est modifié à la valeur 100 % et qu'elle n'est pas définie comme étant Terminée, vous devez lui appliquer l'état Terminée.

[État]<>"Terminée"

État

"Completed"

[Pourcentage achevé]=0

Si le pourcentage d'achèvement de la tâche est modifié à la valeur 0 % et qu’elle est définie comme étant Terminée, vous devez lui appliquer l'état Non commencée.

[État]="Terminée"

État

"Not Started"

[État]="Terminée" Or [État]="Non commencée"

Si le pourcentage d’achèvement de la tâche est compris entre 0 % et 100 % et qu’elle est définie comme étant Terminée ou Non commencée, vous devez lui appliquer l’état En cours.

État

"In Progress"

Update([État])

[État]="Terminée"

Si vous modifiez l’état de la tâche sur Terminée et que le pourcentage d’achèvement n’est pas égal à 100 %, modifiez ce dernier sur 100 %.

[Pourcentage achevé]<>1

Pourcentage achevé

1

[État]="Non commencée"

Si vous modifiez l’état de la tâche sur Non commencée et que le pourcentage d’achèvement n’est pas égal à 0 %, modifiez ce dernier sur 0 %.

[Pourcentage achevé]<>0

Pourcentage achevé

0

[Pourcentage achevé]=1

Si vous modifiez l’état de la tâche sur une valeur autre que Terminée et que le pourcentage d’achèvement est égal à 100 %, modifiez ce dernier sur 0 %.

Pourcentage achevé

0

IIf([État] In ("Achevée","Différée"),No,Yes)

[Pourcentage achevé] Between 0 And 1

"2 - Moyenne"

0

"Non commencée"

Cette macro de données vérifie que l'état est correctement défini quand le champ Pourcentage achevé est mis à jour. Ou inversement, elle vérifie que le champ Pourcentage achevé est défini correctement quand l'état est mis à jour.
Pourcentage achevé : 0 correspond à 0 % et 1 correspond à 100 %

Update([Pourcentage achevé])

[Pourcentage achevé]=1

Si le pourcentage d'achèvement de la tâche est modifié à la valeur 100 % et qu'elle n'est pas définie comme étant Terminée, vous devez lui appliquer l'état Terminée.

[État]<>"Achevée"

État

"Completed"

[Pourcentage achevé]=0

Si le pourcentage d’achèvement de la tâche est modifié à la valeur 0 % et qu’elle est définie comme étant Terminée, vous devez lui appliquer l’état Non commencée.

[État]="Achevée"

État

"Not Started"

[État]="Achevée" Or [État]="Non commencée"

Si le pourcentage d’achèvement de la tâche est compris entre 0 % et 100 % et qu’elle est définie comme étant Terminée ou Non commencée, vous devez lui appliquer l’état En cours.

État

"In Progress"

Update([État])

[État]="Achevée"

Si vous modifiez l’état de la tâche sur Terminée et que le pourcentage d’achèvement n’est pas égal à 100 %, modifiez ce dernier sur 100 %

[Pourcentage achevé]<>1

Pourcentage achevé

1

[État]="Non commencée"

Si vous modifiez l’état de la tâche sur Non commencée et que le pourcentage d’achèvement n’est pas égal à 0 %, modifiez ce dernier sur 0 %

[Pourcentage achevé]<>0

Pourcentage achevé

0

[Pourcentage achevé]=1

Si vous modifiez l’état de la tâche sur une valeur autre que Terminée et que le pourcentage d’achèvement est égal à 100 %, modifiez ce dernier sur 0 %

Pourcentage achevé

0

Coalesce([Prénom]+" "+[Nom],[Nom],[Prénom],[Adresse de messagerie],[Société])

Coalesce([Nom]+" "+[Prénom],[Nom],[Prénom],[Adresse de messagerie],[Société])

Coalesce([Prénom],[Nom],[Adresse de messagerie],[Société]) Is Not Null

"Professionnel"

Coalesce([Prénom]+" "+[Nom],[Nom],[Prénom],[Adresse de messagerie],[Société])

Coalesce([Nom]+" "+[Prénom],[Nom],[Prénom],[Adresse de messagerie],[Société])

Coalesce([Prénom],[Nom],[Adresse de messagerie],[Société]) Is Not Null

"Professionnel"

0

=Today()

[Dimanche]+[Lundi]+[Mardi]+[Mercredi]+[Jeudi]+[Vendredi]+[Samedi]

([Dimanche]+[Lundi]+[Mardi]+[Mercredi]+[Jeudi]+[Vendredi]+[Samedi])*
[Taux de salaire]

0

0

0

0

0

0

0

0

DateDiff(DAY,[Date de début],[Date de fin])

[Date de fin]>=[Date de début]

"Personnel"

Coalesce([Prénom]+" "+[Nom],[Nom],[Prénom],[Adresse de messagerie],[Société])

Coalesce([Nom]+" "+[Prénom],[Nom],[Prénom],[Adresse de messagerie],[Société])

Coalesce([Prénom],[Nom],[Adresse de messagerie],[Société]) Is Not Null

"Professionnel"

Today()

"Optimal"

0

0

0