

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

3/95

وزارة التربية الوطنية

MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT

GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE - المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

ETUDE DES TENSIO-ACTIFS
INTERVENANTS DANS
LA DEPOLLUTION
DES EAUX DU PORT
D'ALGER

Proposé par :

M^{me} KITOUS

Etudié par :

M^r LACHICHI.S.

Dirigé par :

M^{me} KITOUS

PROMOTION

94 - 95

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التربية الوطنية

MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT *Genie de l'environnement*

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

*Etude des tensio-actifs intervenants
dans la depollution des eaux
du port d'Alger*

Proposé par :

M^{me} KITOUS

Etudié par :

M^r LACHICHI

Dirigé par :

M^{me} KITOUS

PROMOTION

94 - 95

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier:

Mme. KITOUS pour m'avoir guidé dans mon entreprise.

Mr. CHITOUR pour ses conseils judicieux et pour le temps précieux qu'il m'a consacré.

Je remercie également l'ensemble des enseignants qui ont, de près ou de loin, contribué à ma formation.

Et sans oublier de remercier tout particulièrement MOULOUD le marin.

TABLE DES MATIERES

Introduction:.....	1
Première partie: Synthèse bibliographique	2
I. Pollution marine par les hydrocarbures:.....	2
1. Types d'hydrocarbures.....	2
II. Comportement des hydrocarbures répandus en mer:.....	4
1. L'étalement:.....	4
2. L'évaporation:.....	5
3. Dissolution:.....	5
4. Biodégradation:.....	6
5. Les émulsions:.....	6
6. Photo-oxydation:.....	6
7. Coulage et sédimentation:.....	7
8. Le déplacement:.....	7
III. Prétraitements:.....	7
1. Echantillonnage:.....	7
2. Extraction par solvant:.....	8
3. Concentration:.....	8
4. Purification:.....	9
IV. Méthodes analytiques:.....	9
1. Spectrophotométrie infra - rouge:.....	9
2. Spectrofluorimétrie ultra - violet:.....	10
3. Chromatographie en phase gazeuse:.....	10
4. Couplage chromatographie / spectrométrie de masse:.....	11
5. Couplage chromatographie / spectrophotométrie IR a transformée de Fourier:.....	12
6. Chromatographie en phase liquide a haute performance:.....	12
V. Les tensio - actifs:.....	13
1. Généralités:.....	13
2. Chimie physique des agents tensio - actifs:.....	15
3. Applications industrielles des agents tensio - actifs:.....	26
4. Les dispersants:.....	27

Deuxième partie: Etude expérimentale	31
I. Pollution par les hydrocarbures dans le port d'Alger:.....	31
1. Présentation du port d'Alger:.....	31
2. Données météorologiques et océanographiques du port Alger:.....	31
3. Sources potentielles de pollution par les hydrocarbures:.....	33
II. Prélèvement:.....	34
1. Matériel de prélèvement:.....	34
2. Transport:.....	35
III. Mesures des paramètres physico - chimiques:.....	36
1. Mesures de la température de surface:.....	36
2. Mesure de l'oxygène dissous:.....	36
3. Mesure du Ph:.....	37
4. Mesure des matières en suspension:.....	37
5. Mesure de la turbidité:.....	39
6. Détermination de la demande biochimique en oxygène (DBO):.....	40
7. Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO):.....	41
8. Tableau récapitulatif:.....	46
IV. Analyse qualitative par identification spectroscopique des pics. Couplage chromatographe / spectromètre de masse:.....	46
1. Choix de la méthode:.....	47
2. Principe:.....	47
3. Mode opératoire:.....	48
V. Action d'un tensio-actif sur un mélange simule d'hydrocarbures:.....	53
1. Mélange simule d'hydrocarbures:.....	53
2. Caractéristiques du tensio - actif utilise:.....	55
3. Principe:.....	56
4. Expression des résultats:.....	57
 Troisième partie: Produits à action physico - chimique autres que les dispersants	 65
I. Absorbants flottants:.....	65
1. Absorbants en vrac:.....	65
2. Barrages - Boudins - Tapis absorbants:.....	65
II. Production gélifiants ou solidifiants:.....	66
III. Agents coulants:.....	66
IV. Agents biologiques:.....	67
 Conclusion:	 68
Annexe:	69

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Le bon sens, quoi qu'il fasse, ne peut manquer de se laisser surprendre à l'occasion. Le but de la science est de lui épargner cette surprise et de créer des processus mentaux qui devront être en étroit accord avec le processus du monde extérieur, de façon à éviter, en tout cas, l'imprévu.

Bertrand RUSSELL

INTRODUCTION:

L'évolution récente des transports maritimes a engendré un risque de pollutions accidentelles de la mer par les hydrocarbures, sans commune mesure avec celui qui existait dans le passé.

L'introduction d'hydrocarbures dans le milieu marin peut entraîner des effets délétères tels que:

- Dangers pour la santé humaine par le biais de la consommation de certains animaux marins (poissons, crustacés, coquillages) qui ont été en contact avec les hydrocarbures.

- Dommages aux ressources biologiques: Un film d'hydrocarbures étalé à la surface de l'eau s'oppose aux échanges air / mer nécessaires au cycle biologique marin. Ainsi il diminue le renouvellement d'oxygène, s'oppose au passage du rayonnement solaire freinant ainsi la synthèse chlorophyllienne, de plus il entraîne une élévation de température et favorise la prolifération de micro - organismes consommateurs d'oxygène.

- Diminution de la qualité de l'eau du point de vue de son utilisation ect...

De par leur situation, les milieux portuaires, milieux semi - fermés, constituent un foyer important de cette pollution.

Faute d'éviter les déversements d'hydrocarbures en milieu marin, nous nous efforcerons lors de notre travail d'en minimiser les conséquences par le biais d'un produit à action physico - chimique: le dispersant.

Nous effectuerons, en premier lieu, la mesure de certains paramètres physico - chimiques permettant la caractérisation du milieu étudié, à savoir l'eau du port d'Alger. Nous réaliserons ensuite une analyse qualitative par couplage chromatographie / spectromètre de masse (GCMS).

En s'efforçant de se rapprocher le plus de la réalité, nous étudierons par la suite, sur un mélange souillé par des hydrocarbures, l'action dépolluante d'un tensio - actif, objectif même de notre expérimentation.

PREMIERE PARTIE

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I. POLLUTION MARINE PAR LES HYDROCARBURES:

Nous savons que la part des hydrocarbures dans la satisfaction des besoins énergétiques mondiaux ne fait que croître. Cet accroissement se traduit par une intensification du trafic pétrolier maritime, un développement de l'exploitation off shore et l'implantation littorale d'unités de raffinage.

Les accidents de pétroliers sont la source la plus connue de la pollution par les hydrocarbures même s'ils ne représentent qu'une faible proportion de la quantité totale d'hydrocarbures déversés en mer.

Les accidents de pollution les plus courants sont sans doute ceux qui résultent des opérations effectuées dans les terminaux. Ces opérations représenteraient jusqu'à 92% des déversements d'hydrocarbures d'après les chiffres publiés par " l'international tanker owner's pollution federation" (omi 1989). Du fait que ces déversements se produisent souvent dans les ports, les dommages qu'ils causent au milieu marin peuvent être considérables.

Certes, les fortes concentrations d'hydrocarbures dans les ports où les vents et marées ont tendance à les refouler, entraînent ainsi un certain nombre de problèmes chroniques. Les rejets d'hydrocarbures aussi bien chroniques, qu'accidentels constituent selon les experts, la cause la plus préoccupante de pollution en Méditerranée, constituant moins de 1 % de la surface des mers et des océans, est traversée par 1/6 du trafic maritime mondial et par 1/3 des transports pétroliers. Une part importante se fait à partir des côtes et des ports algériens notamment le port d'Alger.

Durant la décennie écoulée, une trentaine d'événements de mer dont certains ont constitué des situations extrêmement sérieuses ont été enregistrées au niveau des ports ou des côtes algériennes.

I.1. TYPES D'HYDROCARBURES; GENERALITES:

1. DEFINITION DU TERME "HYDROCARBURE":

La convention internationale de 1954 définit le terme "hydrocarbure" comme suit: "pétrole brut, fuel-oil, huile, diesel lourde et huile de graissage". Pour leur part, les chimistes appellent "hydrocarbures" des composés chimiques comportant essentiellement du carbone et de l'hydrogène nommés dans le langage courant "pétrole" ou "huile".

2. CLASSIFICATION:

2.1. LES PETROLES BRUTS:

Ce sont des mélanges complexes d'hydrocarbures à poids et à structure moléculaires variables. Ce sont des produits liquides dont la couleur va du jaune ambré au noir opaque. Leur viscosité varie en fonction du pourcentage de produits légers qu'ils contiennent et leur densité varie de 0,75 à 1,06. Ils sont très inflammables possédant généralement un point d'inflammabilité inférieur à 30° C.

Trois familles d'hydrocarbures représentent 95 % de l'ensemble des pétroles bruts.

a) Les alcanes (paraffines):

De formule générale C_nH_{2n+2} . Notons que lorsque le nombre d'atomes de carbone augmente dans la molécule, le point d'ébullition augmente et la volatilité diminue.

b) Les cyclanes (naphtenes):

De formule générale C_nH_{2n} .

c) Les aromatiques (benzéniques):

C'est un groupe d'hydrocarbures dérivés du benzène. Les hydrocarbures aromatiques à point d'ébullition faible sont responsables de la toxicité de la plupart des pétroles. Les hydrocarbures aromatiques à point d'ébullition plus élevé et spécialement les composés multinoyaux benzeniques sont soupçonnés d'effets toxiques à long terme et plusieurs d'entre eux sont reconnus cancérigènes.

Dans une proportion fortement réduite, deux autres familles de composés chimiques sont présentes dans les pétroles bruts:

- Les asphaltènes: de structures souvent inconnues. Cependant, on peut les définir comme des goudrons à haut point d'ébullition.
- Les résines: c'est un groupe de composés à base de molécules contenant un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote ou de soufre.

Selon la prédominance d'une ou plusieurs familles, les pétroles bruts sont classés:

Paraffiniques - Naphteniques - Paraffiniques, Naphteniques - Paraffiniques, Naphteniques, Aromatiques - Naphteniques, Aromatiques - Naphteniques, Aromatiques, Asphaltiques - Aromatiques, Asphaltiques.

La toxicité des groupes augmente dans le sens de la série.

Paraffiniques < Naphténiques < Asphaltiques < Aromatiques.

Dans chaque série les molécules les plus légères sont plus toxiques que les molécules les plus lourdes.

Les caractéristiques de nombreux pétroles bruts se situent dans les fourchettes suivantes:

Densité à 15° C	800 à 980 Kg/m ³ .
Point d'ébullition initial	30 à 125° C.
Viscosité cinématique à 40° C	15 à 20 000 cst.
Point éclair	-18 à 180° C.
Soufre	0,08 à 5 % (en poids)
Paraffines	jusqu'à 15% (en poids)

Pour lutter contre les hydrocarbures répandus en mer, la connaissance de leurs propriétés revêt une importance toute particulière car la vitesse à laquelle s'étale la nappe et celle à laquelle elle disparaît de la surface de la mer, par suite de phénomènes naturels, varient en fonction de ces propriétés.

II. COMPORTEMENT DES HYDROCARBURES REPANDUS EN MER:

Lorsqu'il est répandu en mer, le pétrole subit diverses évolutions physico-chimiques fonctions de sa nature, mais aussi des conditions océanologiques. Ces évolutions influent sur les techniques de lutte qui pourront être employées.

1. L'ETALEMENT:

La caractéristique la plus évidente du pétrole déversé à la surface de la mer est sa tendance à s'étaler horizontalement sous l'action conjuguée des forces de gravité, de viscosité et de tension superficielle. On peut retenir comme règle que la gravité domine initialement, influencée par la viscosité du pétrole. Après quelques heures, l'épaisseur de la nappe d'hydrocarbures sera beaucoup plus réduite et la tension superficielle l'emportera sur la gravité. Ainsi, les hydrocarbures répandus sur l'eau formeront une fine couche en forme de lentille avec la partie intérieure plus épaisse que les bords. L'aboutissement de l'étalement conduit à la formation d'une couche monomoléculaire d'au plus 0,5 micromètres d'épaisseur. Lorsqu'ils ne sont pas soumis à l'action du vent ou de la marée, les hydrocarbures répondent à la formule de BLOKKER. Cette dernière permet de

déterminer l'évolution de la superficie d'une nappe en fonction du temps. Elle s'énonce comme suit:

$$D^3 - D_0^3 = \frac{24}{\pi} K (d_w - d_0) \frac{d_0}{d_w} V_0 t$$

D_0 : diamètre au temps $t = 0$.

D : diamètre au temps t .

d_w : densité de l'eau.

d_0 : densité de l'hydrocarbure.

V_0 : Volume de l'hydrocarbure déversé.

K : Constante dépendant de la nature de notre hydrocarbure (min^{-1})

A titre d'exemple, le pétrole brut du Moyen Orient possède une valeur de K égale approximativement à $15\,000\text{ min}^{-1}$.

2. L'EVAPORATION:

Ce processus survient dans les premières heures du déversement, les fractions les plus volatiles sont dessiminées dans l'atmosphère. Le taux d'évaporation à la pression atmosphérique est essentiellement fonction de la pression de vapeur des hydrocarbures à la pression ambiante; toutefois ce taux augmente avec la vitesse du vent, avec l'élévation de la température et avec le fait que la mer soit agitée. Le taux d'évaporation augmente également avec l'étendue de la nappe, ainsi, plus les hydrocarbures s'étalent rapidement plus leur évaporation est rapide. Le résidu restant à la surface de la mer a une densité et une viscosité plus importante que le pétrole d'origine. Ces modifications peuvent avoir une grande importance dans le contexte de la dispersion des hydrocarbures. Par exemple, un résidu de pétrole brut de Koweït a une densité de 1,023, étant donné que la densité de l'eau de mer est égale à 1,025, ce résidu pourrait couler très facilement. Notons, de plus que la formule de BLOKKER citée précédemment tient compte de processus d'évaporation.

3. DISSOLUTION:

Les pertes par dissolution sont faibles car la majorité des hydrocarbures sont peu soluble dans l'eau. Les composants les plus solubles du pétrole sont aussi les plus volatils, ce qui fait que les pertes par évaporation limitent la dissolution . Pratiquement, plus l'eau de mer est salée plus la dissolution est faible.

4. BIODEGRADATION:

La biodégradation du pétrole par les bactéries marines, les champignons et les levures, contribue de manière significative à la transformation du pétrole en produits oxydés. Le taux de dégradation dépend de la température, de la disponibilité d'oxygène et d'agents nutritifs et du type de pétrole. Sachant que les bactéries activent à l'interface eau/pétrole, le taux de dégradation est augmenté par des couches de faible épaisseur. Les composants légers sont dégradés plus rapidement que ceux à haut poids moléculaire. Dans les conditions les plus favorables, des bactéries présentes dans des eaux riches en oxygène pourraient oxyder jusqu'à 2 grammes d'hydrocarbures par jour et mètre carré d'eau recouverte d'hydrocarbures à une température de 20 à 30° C.

5. LES EMULSIONS:

5.1. PETROLE DANS L'EAU:

Si la surface de l'eau est turbulente, le pétrole peut se séparer en gouttelettes qui sont en suspension dans l'eau.

5.2. EAU DANS LE PETROLE ("mousse au chocolat")

Ce type d'émulsion, appelé aussi émulsion inverse, peut se former en quelques heures et contenir jusqu'à 90% d'eau. La tendance à la formation de mousses est plus importante pour les hydrocarbures de faible viscosité sous l'action d'une huile modérée. Le résultat est que la densité et la viscosité augmentent ainsi que les volumes à traiter ou à récupérer. Certains bruts ont vu, par formation d'une émulsion inverse, leur viscosité multipliée par 200.

6. PHOTO-OXYDATION:

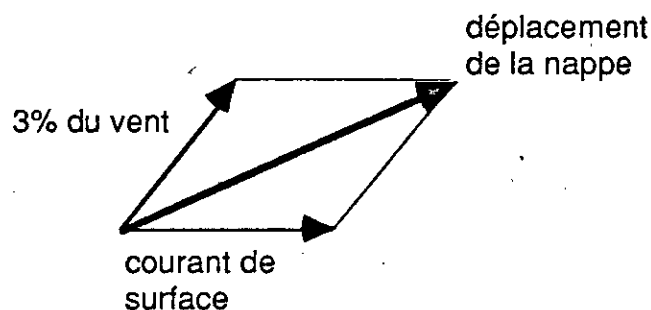
La combinaison chimique des hydrocarbures avec l'oxygène est appelée oxydation. Les radiations ultra-violettes du soleil accélèrent l'oxydation. Du fait de la rapide atténuation de la diffusion de la lumière à travers les couches épaisses d'hydrocarbures, la photo-oxydation affecte principalement les couches minces ou la partie superficielle des couches épaisses. Les effets de la photo-oxydation peuvent être favorables ou défavorables sur l'évolution d'une pollution. Les hydrocarbures légers oxydés sont généralement plus solubles dans l'eau de mer et plus dispersables et par conséquent biodégradable. Sur les hydrocarbures lourds, la photo-oxydation favorise des réactions de polymérisation qui sont défavorables à leur traitement et à leur dégradation ultérieure.

7. COULAGE ET SEDIMENTATION:

L'évaporation, l'émulsification et l'augmentation de densité qui en résultent peuvent aider certains hydrocarbures déjà lourds au départ à couler. Cependant, la cause la plus commune est généralement l'incorporation de sédiments dans le pétrole. Dans plusieurs accidents, on a signalé des hydrocarbures coulant soit jusqu'à mi-profondeur, soit jusqu'au fond.

8. LE DEPLACEMENT:

Le mécanisme par lequel les mouvements de surface sont induits par le vent est imparfaitement connu, mais il a été constaté empiriquement que le pétrole flottant se déplace approximativement sous l'action du vent avec une vitesse de l'ordre de 3% de celle du vent. En présence de courant de surface, un déplacement supplémentaire du pétrole égal à celui des courants sera ajouté au mouvement induit par le vent. Ceci peut être schématiser de la façon suivante.



III. PRETRAITEMENTS:

Les prétraitements représentent une phase primordiale dans l'acquisition des résultats d'analyses tant qualitatives que quantitatives. Ces derniers n'auront de signification que si les différentes opérations sont soigneusement menées.

On examinera dans ce qui suit les prétraitements préconisés à l'analyse des hydrocarbures contenus dans l'eau de mer.

1. ECHANTILLONNAGE:

Le prélèvement et l'échantillonnage représente une étape très importante qui précède l'analyse.

L'échantillon doit être homogène et représentatif du milieu faisant l'objet de l'étude; aussi certaines précautions sont prises pour éviter toute contamination.

2. EXTRACTION PAR SOLVANT:

L'extraction est un procédé physique de séparation basé sur la solubilité différentielle d'une même substance dans deux solvants non miscibles. Dans le cas usuel ou l'un des solvants est constitué par l'eau, le second est un solvant organique inerte.

Le rendement d'extraction dépend de la nature du solvant ainsi que celle du composé que l'on désire extraire.

2.1. CHOIX DU SOLVANT:

Malgré l'existence de nombreux solvants, il est peu probable de trouver un qui présente toutes les propriétés désirées. Des compromis sont donc nécessaires.

Ce choix dépend de la sélectivité, de la solubilité et de la stabilité chimique.

Pour l'extraction des hydrocarbures, on utilise le plus souvent:

- Le tetrachlorure de carbone.
- L'hexane.
- Le dichloro methane.
- L'ether - ethylique.

3. CONCENTRATION:

Les quantités extrêmement faibles d'hydrocarbures non détectables par les appareils d'analyse nécessitent une concentration. Cette opération doit être conduite avec le plus grand soin pour éviter les pertes en composants à bas point d'ébullition.

Le principe de la concentration est basé sur la réduction du volume de l'extrait.

Deux méthodes de concentration sont utilisées:

- Concentration à l'aide de l'évaporateur rotatif à 40° C sous pression réduite.
- Concentration sous jet d'air ou d'azote purifié à 30 - 40° C.

4. PURIFICATION:

La phase de purification est réalisée en chromatographie liquide pour éliminer les substances organiques extraites, en même temps que les hydrocarbures, notamment les liquides. Généralement, l'absorption est réalisée sur le florasil. Les techniques de concentration, d'extraction et de purification sont sujets à des risques de contamination et de pertes en composés extraits. Pour cela une procédure combinant extraction et purification de l'extrait en une seule opération est mise au point, en utilisant un extracteur SOXHLET. L'échantillon s'y trouve placé au sommet d'une colonne de florasil. Les vapeurs de solvant se condensent en tête de colonne et permettent l'extraction des matières lipidiques. Puis les lipides restent fixés sur le florasil et seuls les hydrocarbures sont entraînés dans le ballon récepteur. Après une simple concentration, ils sont directement utilisés pour l'analyse (AMINOT et CHAUSSPIED 1983).

IV. METHODES ANALYTIQUES:

Actuellement, de nombreuses techniques d'identification et de dosage des hydrocarbures sont mises au point, parmi lesquelles nous citons:

- Les techniques dites "globales" d'évaluation des hydrocarbures: par spectrofluorimétrie UV et spectrofluorimétrie IR qui présentent un intérêt indéniable comme technique de criblage.
- Les analyses fines qui seront effectuées par une combinaison d'analyses telle que la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse ou encore à la spectrophotométrie IR.

Toutefois devant la complexité et le coût élevé des analyses fines, on est souvent obligé d'avoir recours aux analyses globales.

1. SPECTROPHOTOMETRIE INFRA - ROUGE:

La méthode globale d'estimation des hydrocarbures par spectrophotométrie infra - rouge, bien que moins sensible et moins précise que les méthodes d'analyse fine des constituants, est intéressante par sa rapidité de mise en oeuvre. Elle donne un indice global de contamination par les hydrocarbures totaux.

Cette méthode permet une approche quantitative réelle de la mesure des hydrocarbures totaux. Sa sensibilité est faible, la limite de détection des hydrocarbures dans l'eau de mer est de 0,1 mg/l. Cette limite peut être abaissée à 20 µg/l si l'appareil utilisé possède une expansion d'échelle.

Elle s'avère adaptée aux contrôles de routine et au suivi de pollutions accidentelles.

2. SPECTROFLUORIMETRIE ULTRA - VIOLET:

La spectrofluorimétrie ultra - violet (SFUV), sensible essentiellement aux hydrocarbures aromatiques, ne permet pas un dosage au sens strict, des hydrocarbures totaux dans un échantillon donné. Les teneurs mesurées ne représentent pas réellement les concentrations absolues d'hydrocarbures. Par contre, la réponse de fluorescence fournit un excellent indice de pollution pétrolière du fait des très faibles teneurs des hydrocarbures aromatiques biogènes dans le milieu marin.

La SFUV est beaucoup plus sensible que la spectrophotométrie IR: la limite de détection est de l'ordre de 0,1 µg/l pour l'eau de mer. Cette méthode permet le dosage de la fraction aromatique; elle a été reconnue au niveau international pour les analyses d'eau de mer (UNESCO 1977). Elle ne fournit, toutefois, aucune information sur la nature des produits dosés.

3. CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE:

TRANCHANT définit la chromatographie en phase gazeuse (CPG) comme étant une méthode de séparation des composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition. Elle permet ainsi l'analyse de mélanges éventuellement très complexes dont les constituants peuvent différer d'une façon considérable par leur nature et leur volatilité. Le processus chromatographique est fondé sur le phénomène d'adsorption. Il consiste à injecter le mélange à séparer à l'entrée d'une colonne où il se dilue dans la phase mobile constituée par un gaz appelé vecteur qui l'entraîne à travers celle ci.

Les constituants du mélange sont inégalement retenus par la phase stationnaire dans la traversée de la colonne. De ce phénomène appelé "rétention", il résulte que les constituants du mélange injecté se déplacent moins vite que le gaz vecteur et que leurs vitesses de déplacement sont en outre différents. Ceci les conduit à sortir de la colonne les uns après les autres au sein de la phase mobile.

Le chromatogramme obtenu permet d'effectuer deux types d'analyses:

3.1. L'ANALYSE QUALITATIVE:

Basée sur la détermination du temps de rétention qui caractérise chaque corps. Signalons que le temps de rétention dépend considérablement de la température de la colonne.

3.2. L'ANALYSE QUANTITATIVE:

Encore plus compliquée que l'analyse qualitative, est essentiellement basée sur le calcul de l'aire des pics. La mesure de la surface peut se faire par calcul géométrique ou par intégration automatique. Cette dernière est susceptible de donner des résultats valables.

Les hydrocarbures constituent le meilleur terrain d'application de la CPG. En effet, outre leurs qualités de volatilisation et de détection facile, ils ne présentent pas d'adsorption parasite (BERTILLIER 1972).

La complexité des produits pétroliers est si grande que seule la CPG en a permis l'analyse correcte.

4. COUPLAGE CHROMATOGRAPHIE / SPECTROMETRIE DE MASSE:

Devant la pauvreté de l'information apportée par le chromatogramme et qui se réduit à la valeur d'un temps de rétention, on a préconisé le couplage de la chromatographie avec d'autres techniques spectrométriques.

Pour sa sensibilité, sa précision (dans la mesure des masses) et sa souplesse, la spectrométrie de masse occupe une place de choix pour l'identification des fractions chromatographiques. C'est la seule technique qui peut être couplée facilement avec une colonne capillaire.

Cette méthode consiste à soumettre le produit issu de la colonne à un flux d'électrons. Les molécules du produit sont fragmentées en divers ions positifs qui sont ensuite dirigés vers des champs électriques et magnétiques, dans lesquels ils sont divisés en fonction de leurs rapports masse / charge électrique; leur répartition est enregistrée, ce qui fournit un spectre caractéristique de la molécule initiale.

Ce spectre comparé à des spectres standards permet l'identification du produit, c'est ce qu'on appelle l'analyse fragmentométrique.

Enfin, il fait reconnaître que ce couplage permet des identifications beaucoup plus précises bien que la différenciation entre les isomères de même masse moléculaire soit rarement possible.

5. COUPLAGE CHROMATOGRAPHIE / SPECTROPHOTOMETRIE IR A TRANSFORMEE DE FOURIER:

Les tentatives de couplages entre un chromatographe en phase gazeuse et un spectromètre d'absorption infra - rouge se heurtaient autrefois au double handicap du manque de sensibilité de ces derniers, surtout en phase vapeur, et à la durée prohibitive d'obtention des spectres.

La mise au point actuellement de spectromètre infra - rouge à "transformée de Fourier" capable de tracer un spectre bien résolu par seconde pour des quantités de substances aussi faible que 100 mg, à rendu ce couplage réalisable.

Cette méthode permet la détection sélective, grâce aux spectres infra - rouge des différents composés élues en même temps.

6. CHROMATOGRAPHIE EN PHASE LIQUIDE A HAUTE PERFORMANCE:

La CLHP est utilisée quant il s'agit de l'analyse des produits lourds ou thermosensibles. Elle a souvent été associée à la spectrofluorimétrie pour quantifier individuellement certains hydrocarbures aromatiques particuliers. A la différence de la chromatographie en phase gazeuse, il n'existe pas en CLHP, de détecteur universel. Le détecteur le plus utilisé est l'UV visible. La limite de détection dépend de la valeur de l'absorptivité du soluté et de sa concentration dans l'effluent lors de la traversée de la cellule. L'avènement du détecteur fluorimétrique de ces dernières années a élargi considérablement son champ d'investigation.

On remarquera en fin que l'avantage de la CLHP réside dans sa large application dans l'analyse des hydrocarbures polyaromatiques (HPA), méthode qui a fait l'objet de bon nombre d'études.

V. LES TENSIO - ACTIFS:

1. GENERALITES:

1.1. PHASES INTERFACIALES OU INTERFACE:

Pour les chimistes, une surface ou interface constitue la limite de séparation de deux phases. Dans tout système hétérogène ces limites de séparation présentent une importance fondamentale pour le comportement du système considéré en totalité. Elle sont particulièrement importantes en technologie. Par exemple, les effets d'émulsification, de mouillage, d'étalement, de moussage, de déterision, d'absorption et de leurs combinaisons sont conditionnés par les phénomènes qui interviennent à la frontière de ces phases.

De simples considérations géométriques indiquent qu'une seule surface existe entre deux phases. Trois phases ou davantage peuvent avoir seulement une ligne commune, et non une surface. Ce fait simplifie le traitement théorique des systèmes même les plus complexes, et rend plus faciles à saisir le concept d'agent tensio - actif.

Au sujet des interfaces, il y a trois faits fondamentaux qu'il est indispensable d'avoir présent à l'esprit au cours de leur étude. D'abord, la transition d'une phase en une autre constitue un fait très net. Bien qu'aux températures ordinaires il existe une poussée cinétique considérable des molécules à travers la limite de séparation, celle-ci n'est elle même constituée, en moyenne, que par l'épaisseur d'une ou deux molécule.

Le deuxième fait fondamental concernant toute interface entre deux phases est constitué par l'existence d'une quantité définie d'énergie libre associée à chaque unité d'aire interfaciale.

Une énergie interfaciale exprimée en ergs par cm^2 , considérée en point de vue mathématique et dimensionnel, équivaut à une tension interfaciale exprimée en dynes par cm linéaire. En conséquence, les termes énergie interfaciale et tension interfaciale sont quelquefois utilisés l'un par l'autre.

Une tension superficielle provient du déséquilibre des champs de force agissant sur les molécules à l'interface. Dans la pratique quotidienne, une faible tension interfaciale s'associe à une forte adhésion entre deux phases. L'inverse est également vrai.

La troisième caractéristique des interfaces est l'existence générale d'une différence de potentiel électrique entre elles, c'est à dire qu'une phase possède une charge électrique vis à vis de l'autre. Ce n'est cependant pas toujours le cas, car il existe des systèmes biphasiques où l'on n'observe aucune différence appréciable de potentiel à l'interface.

1.2. TENSIO-ACTIVITE ET AGENTS TENSIO-ACTIFS:

Certains corps dissous possèdent la propriété étonnante de changer, et d'une façon importante, l'énergie superficielle de leurs solvants, même aux concentrations les plus faibles. Il s'agit très généralement d'une diminution plutôt que d'un accroissement de l'énergie superficielle. De tels corps dissous ont été appelés agents tensio-actifs, et leur effet particulier, la tensio-activité. Il semble bien que le plus connu et le plus ancien des agents tensio-actifs soit le savon. D'autres composés, tel que l'acide oleïque dissous dans les hydrocarbures est nettement tensio-actif.

Un grand nombre d'agents tensio-actifs sont caractérisés par une structure moléculaire essentiellement linéaire c'est à dire considérablement plus grande dans une dimension que dans les autres. Une des extrémités est constitué par un radical compatible avec le solvant, tandis que les radicaux incompatibles occupent l'autre extrémité. L'un est ordinairement un radical hydrocarboné hydrophobe, tandis que l'autre est de nature hydrophile.

1.3. CARACTÉRISTIQUES ET SYSTÈMES DE CLASSIFICATION DES AGENTS TENSIO-ACTIFS

Il a déjà été indiqué que la majorité des agents tensio-actifs sont caractérisés dans leur structure moléculaire par une partie de grande dimension, de faible affinité résiduelle et par une extrémité d'affinité résiduelle élevée.

Du point de vue chimique, il y a deux grandes classes, les agents ioniques ou ionogènes et les non ioniques. La classe des agents non ioniques, classe d'importance croissante, possède des groupes non ionisables, et d'affinité élevée contenant en général des atomes d'oxygène, d'azote ou de soufre en un état non ionisable.

La classe ionogénique présente deux divisions principales. Si la partie de grande dimension et de faible affinité de la molécule est incluse dans l'anion en solution aqueuse, la substance est dite à anion actif ou simplement anionique. Le stearate de sodium est un agent tensio-actif anionique typique car il s'ionise en solution en donnant Na^+ et l'anion stéarique, à longue chaîne $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}_2$ que nous pouvons considérer comme responsable de la tensio-activité.

Les agents tensio-actifs à cation actif, ou cationiques, forment un cation contenant la partie de grande dimension et de faible affinité de la molécule.

Une troisième classe de moindre importance dans laquelle la molécule totale forme un ion dipolaire. Nous appellerons cette classe d'agents tensio - actifs la classe ampholytique. Ils sont extrêmement intéressant car la charge électrique de la molécule entière varie avec le ph du milieu comme dans le cas de toute autre substance ampholytique.

Il est également possible de subdiviser les classes anionique et cationique selon la nature du groupe ionique.

Il est possible de classer les agents tensio - actifs suivant leurs emplois, leurs propriétés physiques (solubilité dans l'eau ou les solvants) ou leur structure chimique. Aucun de ces systèmes ne donne entière satisfaction. Il est certain que pour étudier la constitution chimique des agents tensio - actifs, un système basé sur des différences de structure est préférable. Nous avons rangé les agents tensio - actifs d'abord selon la nature du groupe solubilisant ou hydrophile, puis selon le genre de liaison, directe ou indirecte, des groupes hydrophiles et hydrophobes, et dans le cas de liaison indirecte, selon la nature de la liaison. La troisième base de classification est la nature du groupe hydrophobe.

Une classe séparée a été établie pour ranger toute une variété de structures utilisées primitivement dans les systèmes non aqueux.

En résumé, les principales classes d'agents tensio - actifs sont:

- Agents anioniques.
- Agents cationiques.
- Agents non- ioniques.
- Agents ampholytiques.
- Agents émulsifiants insolubles dans l'eau.
- Substances qui sont des agents tensio - actifs dans des systèmes non aqueux.

2. CHIMIE PHYSIQUE DES AGENTS TENSIO - ACTIFS:

Les agents tensio - actifs ont été définis comme des corps capables de modifier d'une manière importante les propriétés superficielles de leurs solutions, même lorsque leur concentration est relativement minime. C'est pourquoi il est nécessaire de pénétrer assez avant dans la compréhension des divers phénomènes qui interviennent aux frontières des phases en contact pour comprendre le comportement des agents tensio - actifs.

2.1. PROPRIETES SUPERFICIELLES DES LIQUIDES PURS:

2.1.1. INTERFACES LIQUIDE - GAZ:

Une molécule particulière, au sein d'un liquide, se trouve, à chaque instant, dans un champ de forces attractives, créé par les molécules voisines. Il est évident que, dans un intervalle de temps relativement court, ce champ aura, en moyenne, la symétrie sphérique, la molécule considérée étant le centre de la sphère. Ceci implique que la résultante des forces de Van der Waals soit nulle. D'autre part, une molécule située à la surface du liquide est soumise à un champ de forces beaucoup moins équilibré. La force attractive émanant des autres molécules similaires, d'un côté de notre molécule, est aussi intense qu'au sein du liquide. Du côté de la phase gazeuse, seule existe la force attractive due aux molécules fortement dispersées. Sachant que la densité moléculaire dans la phase liquide est environ mille fois plus grande que dans la phase gazeuse et que les forces de Van der Waals ne sont appréciables qu'à une courte distance, l'attraction exercée sur une molécule située à la surface du liquide par l'air ou le gaz au dessus est négligeable.

Ainsi, sur chaque molécule de la surface agit une résultante dont l'effet serait de la déplacer perpendiculairement vers l'intérieur. La champ de forces non équilibrées à la surface d'un liquide peut être représenté par une quantité d'énergie libre attachée à chaque unité d'aire de cette surface. L'énergie libre superficielle se révèle par la tendance à la contraction de la surface.

2.1.2. INTERFACES LIQUIDE - LIQUIDE:

Lorsque deux liquides insolubles l'un dans l'autre sont mis en présence, la frontière qui les sépare a bien des points communs avec la surface de séparation entre un liquide et un gaz. A chaque unité d'aire est associée une quantité bien déterminée d'énergie libre et, par suite, l'interface tend à se contracter. Au point de vue mathématique, cette énergie libre correspond à une force tangentielle appliquée à tout segment de longueur unité, tracé sur la surface, c'est à dire à une tension interfaciale. L'origine de l'énergie libre interfaciale se trouve dans l'inégalité des forces attractives agissant sur les molécules de l'interface et qui émanent des molécules situées dans l'une ou l'autre des deux phases. En général, les forces attractives entre deux phases liquides seront plus grandes qu'entre l'une quelconque des deux et une phase gazeuse. Cette hypothèse qui est légitime en raison de la densité moléculaire supérieure d'une phase liquide, entraîne l'existence d'une force attractive entre les deux espaces de molécules. En conséquence, la tension interfaciale entre deux liquides est toujours plus petite que la plus grande de leurs tensions superficielles. Si les forces attractives entre les deux espèces moléculaires en présence

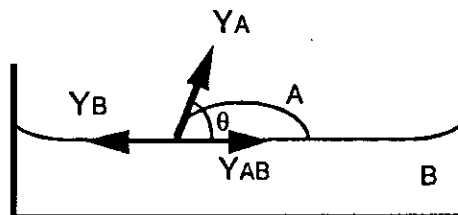
sont grandes, l'énergie libre interfaciale, et par suite, la tension interfaciale, seront faibles et vice versa.

On comprend aussi que deux phases liquides A et B ne peuvent coexister en présence l'une de l'autre que si les attractions mutuelles de chaque espèce A ou B sont plus grandes que l'attraction de A sur B. Si l'attraction de A sur B était égale ou supérieure aux attractions mutuelles des molécules A ou B, les liquides seraient complètement miscibles et l'interface cesserait d'exister.

2.1.3. SYSTEMES A TROIS PHASES, ETALEMENT:

Nous avons considéré jusqu'ici les frontières entre deux phases. Ces frontières sont, au sens géométrique, des surfaces. La physique capillaire étudie de nombreux phénomènes dans lesquels interviennent trois phases ou plus. Au point de vue géométrique, ces phases peuvent avoir une ligne commune au lieu d'une surface. Les systèmes liquides - solide - gaz, liquide - liquide - gaz et liquide - liquide - solide sont les systèmes à trois phases que l'on rencontre le plus souvent. Lors de notre étude, nous nous intéresserons plus particulièrement au système liquide - liquide - gaz.

Le système liquide - liquide - gaz peut être représenté par une lentille d'une liquide flottant à la surface d'un autre liquide non miscible, les deux phases liquides étant en contact avec l'air. Si l'on dépose une goutte d'un liquide à la surface d'un autre liquide non miscible, elle peut s'y étaler en un film très mince ou bien y subsister sous la forme d'une lentille. Les relations énergétiques entre les énergies libres superficielles des deux phases et leur tension interfaciale déterminent le phénomène.



L'étalement se produit lorsque l'angle de raccordement (q) est nul ou imaginaire; dans le cas contraire, la goutte subsistera.

En considérant un liquide A qui peut s'étaler sur le liquide B, la figure au dessus fournit la condition nécessaire de l'étalement:

$$Y_B \geq Y_A \cos q + Y_{AB}.$$

et comme $q = 0$ lorsqu'un liquide s'étale sur un autre:

$$Y_B \geq Y_A + Y_{AB}.$$

La diminution d'énergie libre accompagnant l'étalement est:

$$- DG = Y_B - Y_A - Y_{AB}$$

Or, suivant l'équation de Dupré:

$$W_{AB} = Y_B + Y_A - Y_{AB}$$

En combinant ces équations, il vient:

$$- DG = W_{AB} - 2 Y_A$$

et puisqu'on appelle travail de cohésion la quantité $2 Y_A$ on peut dire que la diminution d'énergie libre du système lorsque A s'étale sur B est égale à la différence entre le travail d'adhésion de A à B et le travail de cohésion de A. Cette grandeur $- DG$ est le coefficient d'étalement, nommé ainsi par HARKINS. Si le coefficient d'étalement est positif, le liquide A s'étalera sur B. S'il est négatif, le liquide A conservera la forme d'une lentille.

Notons, de plus, que généralement l'étalement d'un liquide sur un autre liquide non miscible est ordinairement rapide.

2.1.4. MESURE DES TENSIONS SUPERFICIELLES ET INTERFACIALES:

On détermine les tensions superficielles suivant des méthodes statiques et dynamiques. Dans les méthodes statiques, on mesure une tension superficielle devenue constante depuis un temps appréciable, l'équilibre interne étant réalisé. Dans les méthodes dynamiques, la surface étudiée est en cours d'extension ou de contraction. Il n'y a pas de différence sensible entre les résultats des deux méthodes, s'il s'agit d'un liquide pur. Au contraire, les différences peuvent être importantes dans le cas des solutions.

a. Méthodes statiques:

Ascension capillaire:

Lorsqu'on plonge un tube capillaire dans un liquide, le liquide monte spontanément dans le tube et la hauteur d'élévation est spécifique dans chaque liquide. On peut ainsi étalonner le tube à l'aide de liquides dont la tension superficielle est connue et déterminer les tensions superficielles des autres liquides, en mesurant à chaque fois la hauteur d'élévation.

$$Y = r h d g / 2$$

r: rayon du capillaire.
d: densité du liquide.
h: hauteur d'élévation.
g: pesanteur.

Cette méthode est l'un des moyens les plus précis et les plus largement employés pour la mesure de la tension superficielle. La méthode de l'ascension capillaire et ses variantes ne conviennent guère pour la mesure des tension interfaciales, bien que, en principe, elles soient parfaitement applicables. C'est pourquoi elles ont à peine été utilisées dans ce but.

Méthode des gouttes (pesée ou mesure du volume):

La forme et le poids d'une goutte de liquide qui se forme d'abord à l'orifice d'un tube et qui tombe ensuite, dépendent du diamètre du tube et de la tension superficielle.

On appelle stalagmomètres des instruments qui permettent la formation lente de gouttes dans des conditions exactement déterminées et leur pesée ou la détermination du volume d'une goutte.

$$Y = mg / 2 p r$$

m: masse de la goutte.

r: rayon du capillaire.

g: pesanteur.

Méthode de la pression maximum:

On plonge un tube dans le liquide à une profondeur déterminée et on envoie de l'air dans le tube pour former une bulle. La pression nécessaire va d'abord en augmentant avec la grosseur de la bulle, elle atteint ensuite un maximum, puis diminue lorsque la bulle se dilate encore au delà d'une certaine dimension critique. SUGDEN a publié des séries de tables, en vue de l'application de cette méthode à la mesure des tensions superficielles.

L'appareillage expérimental est relativement simple et l'on peut effectuer rapidement des déterminations précises.

Gouttes ou bulles sessiles - Gouttes pendantes:

Dans la méthode de la goutte sessile pour la mesure de la tension superficielles, on pèse une goutte du liquide sur une lame horizontale et l'on détermine exactement ses dimensions et notamment sa hauteur.

Dans la méthode de la bulle sessile, une bulle se forme à un orifice placé au sein du liquide ou à la face inférieure d'une lame.

Dans la méthode de la goutte pendante, on considère une goutte suspendue à la face inférieure d'une lame horizontale.

Dans tous les cas, la détermination de la forme s'effectue soit au cathétomètre, soit sur un agrandissement photographique.

Pour les calculs, on utilise des variantes des tables de BASHFORTH et ADAMS.

Ces trois méthodes sont très intéressantes pour la mesure des tensions superficielles ou interfaciales des solutions.

Méthode de l'anneau:

La méthode de l'anneau est sans aucun doute la méthode la plus employée pour la mesure des tensions superficielles, l'appareil de LECONTE du NOUY étant le plus en vogue. La méthode consiste à mesurer la force nécessaire pour arracher un anneau de diamètre connu de la surface d'un liquide. L'anneau est généralement en platine. Il est essentiel que l'angle de raccordement à la ligne anneau - liquide - air soit nul ou imaginaire.

$$Y = F / 4 \pi r$$

F: force qui produit l'arrachement et que l'on mesure.
r: rayon de l'anneau.

En réalité, l'anneau ne s'arrache pas brusquement à l'instant où la force est maximum. Tandis que l'anneau s'élève par rapport à la surface du liquide, la force croît avec la distance et passe par un maximum un peu avant l'arrachement. Une balance de torsion, utilisée pour cette mesure, enregistre automatiquement le maximum de la force.

Méthode de la lame verticale.

On mesure le poids du liquide soulevé, le long des deux faces, d'une lamelle rectangulaire (généralement en platine), dont le plan est maintenu vertical, et qui est en contact par son bord inférieur avec la surface de ce liquide, si la longueur de la lame est l, le poids du liquide soulevée sur les deux faces, (mouillées de la même façon), est 2 p, si m est la masse utilisée pour équilibrer la balance, on en déduit:

$$m g = 2 p = 2 \gamma l$$

La lame de platine doit être nettoyée et flambée, sans risque d'oxydation. Le point zéro d'équilibre est obtenu quand la lame est juste au dessus du liquide, en remontant la cuve contenant ce dernier (crémaillère); aussitôt que la lame affleure le liquide, elle est aspirée, il s'agira alors de la ressortir en agissant sur un fil de torsion qui compense le poids du liquide soulevé par la lame. D'où:

$$\gamma = m g / 2 l$$

b. Méthodes dynamiques:

Les observations sur les surfaces liquides variables ou en mouvement sont très difficiles et les méthodes dynamiques, en conséquence, ont été beaucoup moins étudiées que les méthodes statiques.

2.2. PROPRIETES SUPERFICIELLES DES SOLUTIONS:

2.2.1. GENERALITES:

L'énergie libre superficielle d'une masse donnée d'un liquide pur ne peut diminuer que par diminution de l'aire totale de sa surface libre, c'est à dire qu'elle doit prendre la forme correspondante à la moindre surface par unité de masse. Ceci résulte de ce que toutes les molécules sont de même espèce et les champs de forces, identiques. Quelles que soient les molécules qui se trouvent à la surface à un instant donné, l'attraction sur ces molécules qui émane de l'intérieure est, en moyenne, toujours la même. Les conditions sont toutes différentes dans la cas d'une solution. Considérons, par exemple, un mélange binaire d'un corps A dissous dans un solvant B. A l'intérieur de la solution, les molécules des deux espèces se meuvent librement et exercent sur leurs proches voisines des forces de VAN DER WAALS. En général, le champ de forces attractives créé par les molécules A sera différent de celui créé par les molécules B.

Comme nous l'avons déjà vu, ces champs de forces sont responsables de l'énergie libre superficielle, c'est à dire qu'ils tendent à déplacer vers l'intérieur les molécules se trouvant à la surface. Si l'intensité du champ dû aux molécules A est supérieure à celle du champ des molécules B, elles seront éliminées de la surface dans une proportion statistiquement plus élevée. L'effet global sera une diminution de la concentration des molécules A vers la surface. En d'autres termes, la concentration de A vers la surface sera moindre qu'à l'intérieur de la solution. Réciproquement, si le champs de forces dû à ces molécules A est moins intense que celui des molécules B, elles tendent à se concentrer vers la surface. L'accumulation statique vers la surface des molécules dont le champ de forces est le moins intense entraîne un abaissement de l'énergie libre superficielle. Par suite, l'énergie libre superficielle d'une masse donnée de solution peut être diminuée non seulement en diminuant sa surface totale mais aussi en concentrant vers la surface le constituant dont les molécules possèdent le champ de forces le moins intense.

La tendance de ces molécules à se déplacer vers la surface est contrariée par l'agitation thermique et par les forces d'osmose ou de diffusion. Celles ci interviennent pour empêcher une occupation complète de la couche superficielle par ces molécules les moins attractives.

La concentration d'un constituant d'une solution à la frontière d'une phase s'appelle l'adsorption. Qualitativement, si la tension superficielle d'une solution est moindre que celle du solvant pur, le corps dissous est adsorbé positivement à la surface. Réciproquement, si la tension superficielle d'une solution est plus grande, le corps dissous est adsorbé négativement, c'est à dire que sa concentration est plus grande à l'intérieur que vers la surface.

La plupart des composés organiques solubles dans l'eau abaissent sa tension superficielle et les agents tensio - actifs produisent au plus haut degré cet effet.

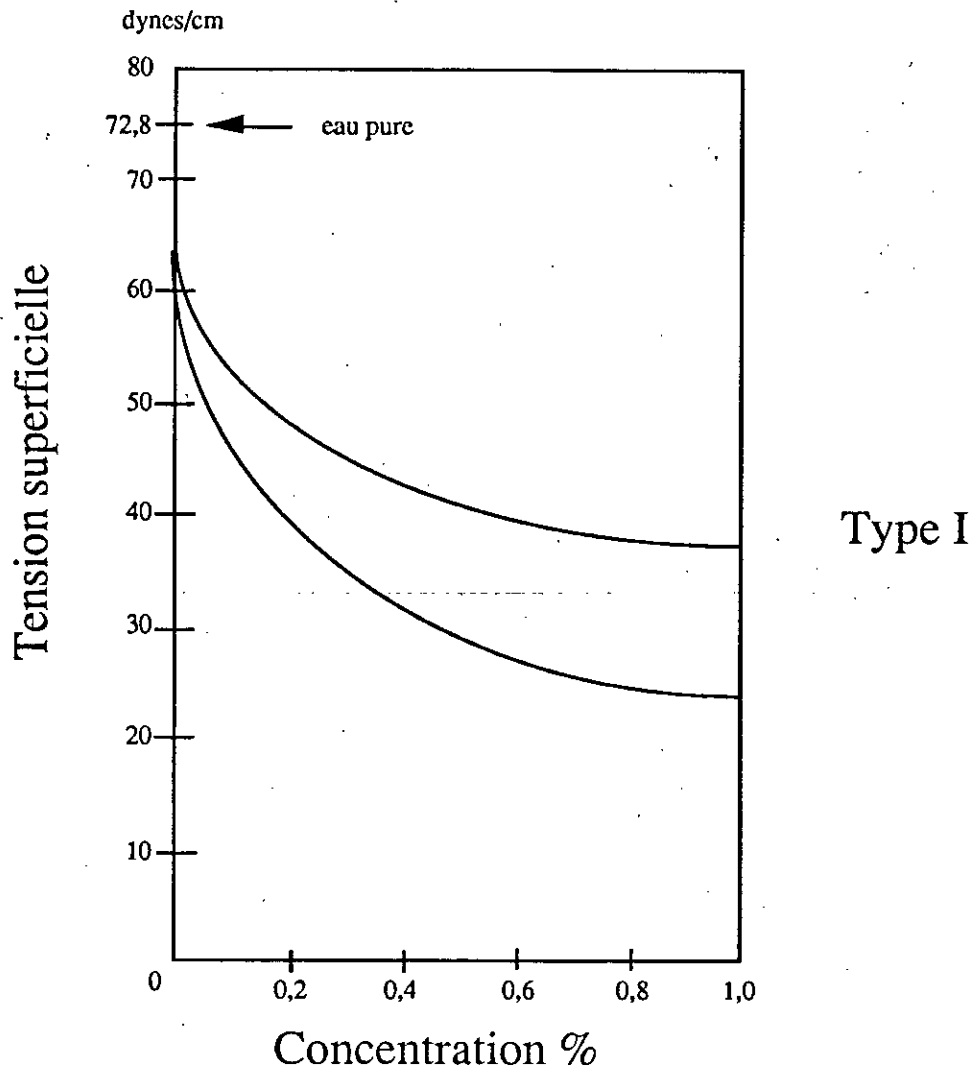
La relation mathématique entre l'adsorption et l'abaissement de la superficielle a été établie par GIBBS.

2.2.2. DETERMINATION DE LA TENSION SUPERFICIELLE DES SOLUTIONS:

a. Influence de la concentration:

En portant en abscisses la concentration et en ordonnées, la tension superficielle d'une solution aqueuse, on peut obtenir, suivant la nature du corps dissous, une courbe de l'un des trois types suivants. Pour beaucoup de composés minéraux simples, tels que l'hydroxyde de sodium, le chlorure de potassium, le sulfate de potassium ect..., la tension superficielle croit avec la concentration. On dira que la courbe est du type II; elle met en évidence l'adsorption superficielle négative du corps dissous.

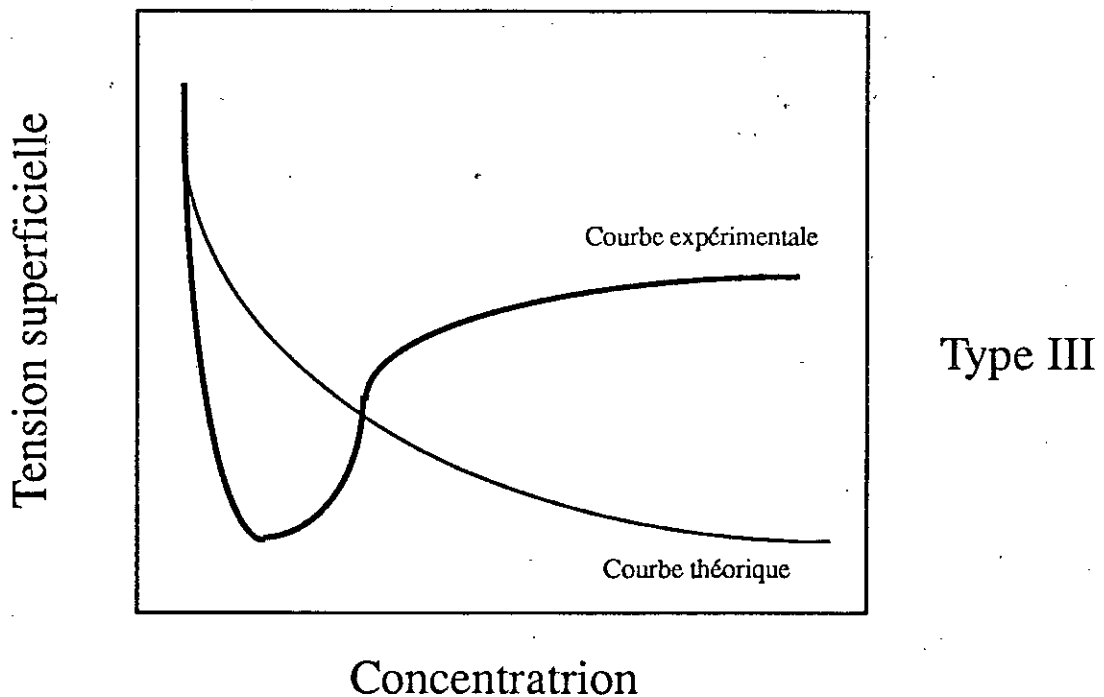
Pour une courbe de type I, la tension superficielle diminue lorsque la concentration augmente. L'abaissement de la tension superficielle peut être brusque ou progressive. Elle n'est généralement pas linéaire, la courbe étant convexe du côté de l'origine. Dans le cas des agents tensio - actifs, l'abaissement est très net aux faibles concentrations, puis il se ralentit ou bien marque une nouvelle chute assez brusque pour une concentration relativement faible et s'atténue au delà. La figure ci - dessous indique l'intervalle de concentration dans lequel se produit la chute de tension superficielle de la plupart des agents tensio - actifs.



Tension superficielle de la plupart des agents tensio - actifs (dans la zone hachurée)

Particulièrement, pour certains agents tensio - actifs, on obtient un troisième type de courbe qui a été très étudié en raison de son caractère anormal. Il débute par une chute rapide de la tension superficielle jusqu'à un maximum, suivi d'une élévation notable et, ultérieurement, d'un aplatissement progressif.

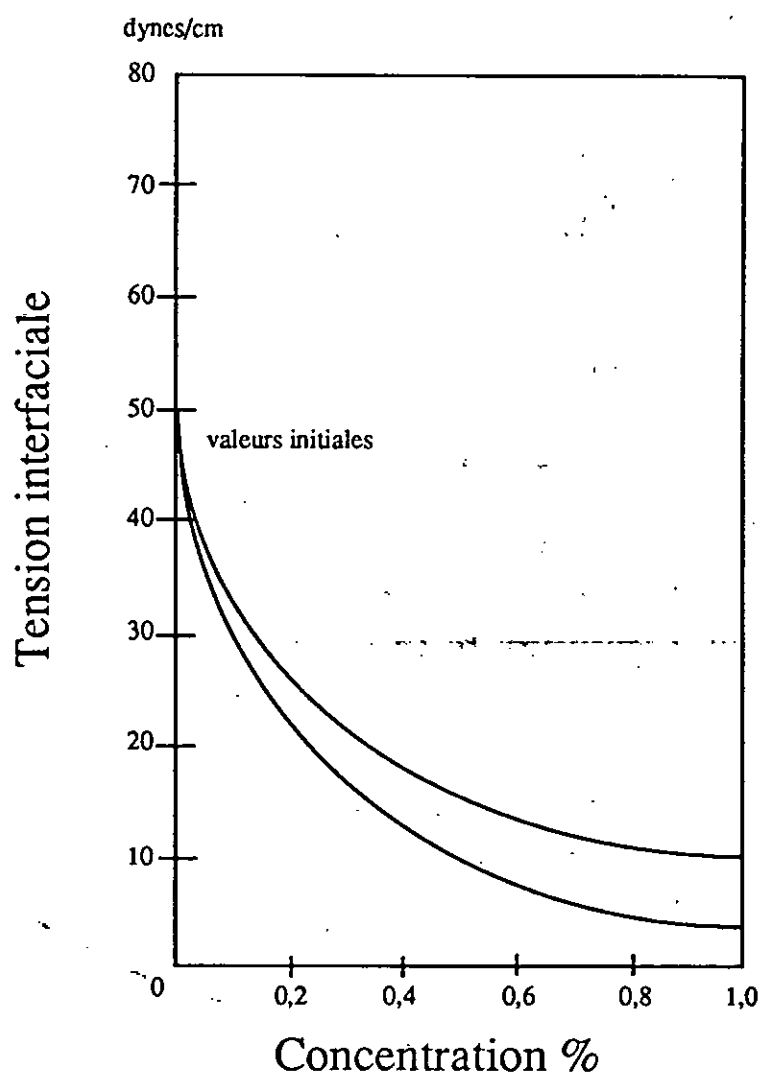
La figure ci - dessous donne un exemple de courbe de ce type III



En apparence, il constitue une contraction éclatante à l'équation d'adsorption de Gibbs. Sur la partie ascendante de la courbe, l'équation de Gibbs prévoit que l'adsorption superficielle est négative, alors que les valeurs de la tension superficielles sont encore extrêmement faibles.

On rencontre très couramment des courbes du type III dans le cas des agents tensio - actifs.

Les courbes de la tension interfaciales des agents tensio - actifs en fonction de la concentration sont comprises dans le domaine indiqué sur la figure ci - dessous.



Tension interfaciale entre l'eau et l'huile minérale pour la plupart des agents tensio - actifs

On voit sur ce graphe que, les valeurs réelles de la tension interfaciale, exprimée en dynes par cm, peuvent devenir extrêmement petites. Bien que ce graphe ne comporte que des courbes du type I, on rencontre souvent des courbes du type III dans les systèmes liquide - liquide.

b. Influence des sels:

L'activité superficielle des agents tensio - actifs ionisables est fortement modifiée par les sels et autres électrolytes présents dans leurs solutions. Les tensions superficielles et interfaciales diminuées par addition de sels, mais la courbe représentative en fonction de la concentration demeure à peu près la même. On attribue cet effet à l'ion du sel dont la charge est de signe contraire à celle de l'espèce tensio - active. Ces ions de signe contraire abaissent la concentration critique de formation de micelles, ce qui correspond à une diminution de la répulsion entre ions tensio - actifs.

- Ménage, blanchisserie, nettoyage.
- Technologie des métaux.
- Peinture, laques.
- Technologie du cuir.
- Pétroles et lubrifiants.
- Flottait des minerais.
- Papeterie, photographie, produits alimentaires

4. LES DISPERSANTS:

4.1. PRINCIPES:

Les dispersants sont des mélanges dans la composition desquels entrent des agents tensio - actifs qui réduisent la tension superficielle entre les hydrocarbures et l'eau de mer. Leur action permet de fragmenter une nappe d'hydrocarbure en gouttelettes très fines (de moins de 100 micromètres de diamètre) qui sont rapidement dispersées dans la masse d'eau grâce au mouvement naturel de cette dernière. Les énergies de brassage normales provoquent une diminution rapide de la concentration d'hydrocarbures dans la colonne d'eau jusqu'à un niveau résiduel. Il est possible que les gouttelettes remontent lentement à la surface si l'eau est calme. Des agents spéciaux qui entrent dans la composition des dispersants empêchent la réagglomération ou la coalescence. La dispersion est accélérée par l'énergie de brassage provenant de l'action des vagues, du remous des hélices ect...

4.2. TYPES DE DISPERSANTS:

On dispose généralement de deux types de dispersants pour hydrocarbures qui sont qualifiés: les uns de dispersants "classiques" et les autres de dispersants "concentrés".

4.2.1. LES DISPERSANTS CLASSIQUES: (autrefois appelés de deuxième génération)

Ils sont habituellement à base de solvants d'hydrocarbures et contiennent un mélange d'émulsifiants. Ils sont généralement appliqués sans avoir été dilués, tels qu'ils sont fournis par le fabricants.

4.2.2. LES DISPERSANTS CONCENTRES: (autrefois appelés de troisième génération)

Ce sont des mélanges d'émulsifiants, d'agents mouillants et de solvants oxygénés. Ils contiennent des ingrédients plus actifs que les dispersants classiques et agissent généralement plus rapidement en donnant une meilleure dispersion des hydrocarbures.

Ces dispersants sont appliqués de l'une des manières suivantes:

- A l'état pur à partir d'aéronefs ou parfois de navires de surface.
- En dilution dans de l'eau de mer, s'ils sont appliqués à partir de navires de surface.

La tâche comporte deux stades: il faut d'abord appliquer l'agent de dispersion de façon uniforme sur les hydrocarbures flottants, ensuite mélanger, les hydrocarbures ainsi traités avec la couche supérieure de l'eau de mer, avec une force suffisante pour réduire la nappe d'hydrocarbures en petites gouttelettes.

Les essais effectués en laboratoires ont montré que les dispersants classiques ou les concentrés utilisés en dilution, peuvent disperser jusqu'à 8 fois leur propre volume d'hydrocarbures, alors que les dispersants concentrés permettent de disperser jusqu'à 80 fois leur propre volume. Toutefois, en raison du caractère souvent fragmenté des nappes d'hydrocarbures et d'autres considérations pratiques, ces résultats ne sont pas atteints en pratique.

Cependant, généralement, pour disperser une nappe d'hydrocarbures de manière satisfaisante dans des circonstances particulièrement favorables, il faut environ 1 à 2 parts de dispersant pour 10 parts d'hydrocarbures, selon le type et la viscosité de l'hydrocarbure, l'efficacité du dispersant et l'énergie disponible pour le brassage.

4.3. EFFETS PHYSIQUES:

Il est évident, que dans la réalité, le processus de nettoyage n'est jamais efficace à 100% et que l'objectif est de réduire au minimum les dommages causés à l'environnement.

Dans de bonnes conditions, si l'application de dispersants est effectuée à temps et correctement, elle devrait, en principe, avoir les effets physiques suivants:

- Les hydrocarbures sont éliminés de la surface de l'eau et il est improbable que des nappes se reforment. La pollution causée par des nappes flottantes d'hydrocarbures a des effets moins graves sur les oiseaux qui se posent sur l'eau, ainsi que sur les obstacles ou le littoral. En revanche, la concentration d'hydrocarbures dans la colonne d'eau est plus élevée dans un premier temps qu'elle ne le serait pour des hydrocarbures non dispersés, ce qui peut entraîner une contamination des poissons, des crustacés, et des coquillages pendant une certaine période, qui varie en fonction des conditions locales du déversement.
- Il y a généralement pas de formation de "mousse au chocolat" (émulsion d'eau dans les hydrocarbures).

- Lorsque ces dispersants sont appliqués immédiatement après un déversement prolongé, par exemple en cas d'éruption au cours d'opération au large, l'évaporation d'hydrocarbures légers dans l'atmosphère peut être réduite, ce qui diminue d'autant les risques d'explosion et d'incendie. En pareil cas, les hydrocarbures aromatiques de faibles poids moléculaire se séparent des gouttelettes d'hydrocarbures pour se dissoudre dans la phase aqueuse continue et se diluer rapidement pour atteindre des niveaux extrêmement bas (inférieurs à 1 µg/l pour le benzène et le toluène) et s'évaporer en partie
- Les gouttelettes et les hydrocarbures dissous dans la colonne d'eau se déplacent au gré des courants de marée, des courants résiduels et de la circulation des eaux brassées, ce qui leur fait subir des transformations physiques, chimiques et biologiques. En effet, en provoquant la formation de gouttelettes ou d'une émulsion on augmente considérablement l'étendue de la nappe et, partant, le taux de biodégradation. Les bactéries ne peuvent s'attaquer qu'à la couche superficielle d'hydrocarbures de sorte que, plus la surface est étendue, plus rapidement se fera la dégradation des hydrocarbures.

Cependant en dispersant les hydrocarbures, on ne les élimine pas du milieu marin si bien que l'hydrocarbure en le dispersant peut se révéler néfaste à la vie marine. Néanmoins, plus récemment, on a mis au point un certain nombre de produits chimiques de dispersion qui sont beaucoup moins toxiques qu'auparavant.

Il ne faut pas oublier que, suivant l'état de la mer, une nappe d'hydrocarbures non traitée peut aussi se disperser en partie dans la colonne d'eau, mais sans se diluer aussi rapidement qu'après une dispersion chimique. Pendant une longue période, la réagglomération et la remontée à la surface lutteront avec la redispersion. Un phénomène de sédimentation peut parfois se produire.

4.4 CHOIX DU DISPERSANT

Il doit être fondé sur les paramètres suivants:

a) Toxicité pour la vie marine : Il y a lieu d'évaluer non seulement la toxicité du dispersant lui même, mais également celle du mélange que constituent le dispersant et l'hydrocarbure. Il convient d'examiner également la toxicité des hydrocarbures et l'incidence de l'accroissement du mélange de dispersant et d'hydrocarbures que peuvent assimiler les organismes se nourrissant par filtration.

b) Persistance dans le milieu marin : La persistance du dispersant doit être du même ordre que celle de l'hydrocarbure à disperser.

c) Efficacité en fonction des conditions dans lesquelles le produit est utilisé.

d) Facilité de l'emploi du produit, y compris la toxicité pour l'homme, l'inflammabilité et la viscosité par temps froid ect

e) Le coût.

DEUXIEME PARTIE
ETUDE EXPERIMENTALE

I. POLLUTION PAR LES HYDROCARBURES DANS LE PORT D'ALGER:

Le port d'Alger est une zone où les risques de pollution sont réels et importants. La contamination par les hydrocarbures est certaine. Présentons de façon sommaire le port d'Alger.

1. PRÉSENTATION DU PORT D'ALGER:

Situé à l'Ouest de la baie d'Alger, l'ensemble portuaire couvre un plan d'eau de 184 hectares, comprenant une importante zone industrielle et commerciale et une zone de pêche et de plaisance. Il est constitué de 3 bassins.

1.1. LE BASSIN DE MUSTAPHA:

Il couvre 75 ha, communique avec le large par une passe dite "passe Sud" et avec le bassin de l'Agha, par la passe de Mustapha. Il est délimité par la jetée de Mustapha et le brise lame Est; sa profondeur varie entre 7 et 11 mètres. Au niveau de ce bassin se concentrent de nombreuses activités industrielles; le trafic maritime est intense.

1.2. LE BASSIN DE L'AGHA:

Il est situé entre le bassin de Mustapha et du vieux port; il est protégé par la jetée du même nom et offre un plan d'eau de 35 ha. Il comporte 2700 mètres de quai et sa profondeur est comprise entre 6 et 15 mètres. Il communique avec le bassin du vieux port par la passe du vieux port. Ce bassin sert au transport de marchandise générale.

1.3 LE BASSIN DU VIEUX PORT:

Il a une superficie de 74 ha et une profondeur de 7 à 20 m . Il comporte 3000 m de quai et communique avec le large pour la passe dite "Passe Nord". Il est délimité par la jetée du vieux port au nord et la jetée kheiredine à l'est. C'est un bassin à fonction multiple, transport de marchandises, de voyageurs, pêche et plaisance.

2. DONNEES METEOROLOGIQUES ET OCEANOGRAPHIQUES DU PORT D'ALGER:

Il est reconnu que chaque déversement d'hydrocarbures qu'il soit chronique ou accidentel présente ses problèmes particuliers qui varient selon les conditions météorologiques et océanographiques du milieu marin. En effet ces conditions ont une grande influence sur l'évaporation, la dissolution et la dispersion.

2.1. DONNEES METEOROLOGIQUES:

2.1.1. LE VENT:

L'analyse des données sur le vent émanant des différentes sources (office national de météorologie de Dar - El - Beida et l'US Naval Weather Service) montre que:

- En période d'hiver, les vents fréquents proviennent des secteur Ouest à Nord - Ouest avec prédominance Nord - Ouest.
- En période d'été, les vents prédominants sont de secteur Nord - Est à Est.

Vue l'emplacement et la configuration du port d'Alger, les vents arrivant du secteur Nord - Nord Est sont les plus vulnérables quoique moins fréquents que ceux qui proviennent des secteurs Ouest à Nord - Ouest. Des observations montrent que les vents de ces secteurs ont des vitesses supérieures à 11 m/s avec des pointes de 25 m/s. Le vent a une action importante sur le déplacement des nappes d'hydrocarbures et des aérosols constitués par les hydrocarbures évaporés.

2.1.2. TEMPERATURE:

La température ambiante résulte de l'action de facteurs antagonistes, les uns d'échauffement, les autres de refroidissement. Quant à la température de surface, elle est affectée par les échanges thermiques entre l'eau et l'atmosphère. La variation annuelle atteint 8 à 9 °C sur les côtes algériennes.

2.2. DONNEES OCEANOGRAPHIQUES:

Les eaux de mer sont animées de mouvements divers qui ont d'importantes répercussions. On distingue généralement des mouvements oscillatoires représentés par les ondes de longue période, telles que les marées et des mouvements non oscillatoires représentés par les ondes de courte période telles que les houles et les courants.

2.2.1. LES MAREES:

Les variations du niveau de la mer dues aux marées dépassent rarement 20 cm, avec des périodes de 24 heures et de 12 heures environs. La variation du niveau d'eau est beaucoup plus soumise à l'effet des vents et à la pression barométrique.

2.2.2. LES HOULES:

La position du port d'Alger en Méditerranée occidentale montre que seules, les houles provenant d'un secteur s'étendant du Nord à Nord - Est peuvent parvenir aux abords des ouvrages du port dans les conditions à peu près directes et avec une intensité suffisante. On constate que les houles 45° sont souvent les plus redoutables.

2.2.3. LES COURANTS:

Le courant, général des eaux atlantiques venant de Gibraltar vers l'Est reste généralement dans un ordre de grandeur de 0,5 à 1 m/s au large des côtes algériennes. Des contre - courants côtiers sont observés en surface de la baie d'Alger ayant une vitesse de 0,3 m/s. Un renouvellement d'une partie de la masse d'eau s'effectue au niveau de la passe Nord.

3. SOURCES POTENTIELLES DE POLLUTION PAR LES HYDROCARBURES:

Les canalisations d' eaux usées au niveau du port d'Alger sont au nombre de 25. En plus du transport maritime, les sources susceptibles de participer à la pollution chronique par les hydrocarbures sont d'origine industrielle. L'inventaire de ces sources est donné par le rapport interministériel Décembre 1987.

Unités	Localisation	Remarques
Raffinerie d'Alger "Naftal"	Quai pétrolier	Présence de risques certains pour l'environnement.
Dépôt marin "AVM Naftal"	Jetée vieux port	Présence de bacs de stockage dans un état de dégradation avancée.
Dépôt produit noir "16 B Naftal"	Quais 27 - 32 - 36	Présence de fuites dans les canalisations de fuel.
Dépôt bitume "Naftal"	Quais 27 - 32 - 36	Présence de fuites très importantes au niveau des réservoirs de stockage de fuel alimentant les chaudières. Présence d'émanation de fumées incommodantes au niveau des cheminées de chaudières.
ENCG UP6, UP5 Huile + savon	Quai 32 - 36	Existence de rejets d'huile, de graisses, d'acides, de soude et différents sels.

II. PRELEVEMENT:

Le prélèvement d'un échantillon d'eau est une opération délicate à laquelle le plus grand soin doit - être apporté; il conditionne les résultats analytiques et l'interprétation qui en sera donnée. L'échantillon doit être homogène, représentatif et obtenu sans modifier les caractéristiques physico - chimique de l'eau (gaz dissous, matières en suspensions ect...)

D'un point de vue pratique, il est difficile de réaliser des prélèvements homogènes. En effet, les hydrocarbures, présents dans les eaux du port d'Alger, se présente sous forme d'un film superficiel ou de gouttelettes, ils peuvent également être émulsionnés dans l'eau ou adhérer aux particules en suspensions.

Notons que le prélèvement effectué est un prélèvement instantané, ce n'est donc qu'un reflet de la composition de l'eau qui a un caractère évolutif, surtout vis - à - vis des phénomènes de pollution.

Le prélèvement a été effectué à l'aide d'une embarcation mise à notre disposition par l'amabilité d'un pêcheur.

1. MATERIEL DE PRELEVEMENT:

Le matériel de prélèvement doit faire l'objet d'une attention particulière. L'emploi de flacons neufs en verre borosilicaté de préférence bouchés à l'émeri ou la cas échéant avec des bouchons en polyéthylène ou en Téflon maintenus pendant 1 heure dans de l'eau distillée puis séchés, est recommandé. Cependant, l'usage de flacons en matières plastiques s'est assez largement répandu, en raison des facilités qu'ils présentent pour le transport et de la possibilité de leur usage unique étant donné leur prix compétitif. Néanmoins, l'usage de flacons en matières plastiques comme matériel de prélèvement pour de l'eau de mer souillée par des hydrocarbures, n'est pas préconisé du fait qu'il peuvent présenter une certaine adsorption vis - à - vis de certains produits organiques tel que ces derniers.

Pratiquement, il convient de se reporter au tableau ci - joint pour le choix de récipients à utiliser, pour le volume minimum à prélever en fonction du type d'analyse, et pour les dispositions à prendre pour la conservation des prélèvements.

2. TRANSPORT:

D'une façon générale, le transport à la température de 4 °C et à l'obscurité dans des emballages isothermes permet d'assurer une conservation satisfaisante. Une température de 4 °C convient pour le stockage de courte durée (quelques heures à quelques jours) au delà il est préférable d'avoir recours à la congélation.

Caractéristique ou élément analysé	Réceptif	Conservateur à utiliser	Volume minimum de prélèvement (ml)	T° de conservation (°C)	Effectuer la mesure avant
Hydrocarbures	V	Tétrachlorure de carbone (1ml/l)	1000	4	6 jours (obsc)
Turbidité	P ou V	-	100	4	24 h (obsc)
pH	Vb	Mesure in situ de préférence	-	4	24 h (obsc)
DBO	P ou V	0	1000	4	24 h
DCO	P ou V	Acide sulfurique qsp pH < 2	100	4	6 jours (obsc)
Oxygène dissous	Vb	Mesure in situ de préférence	300	4	24 h (obsc)
Matière en suspension	P ou V	0	1000	4	6 h (obsc)

P (polyéthylène)

V (verre)

Vb (verre borosilicaté généralement bouché émeri)

obsc (obscurité).

FICHE DE PRELEVEMENT

Numéro du prélèvement	Dater						jour		mois		année		heure		
	1	Début du prélèvement						1	6	0	4	9	5	9	15
		Fin du prélèvement						1	6	0	4	9	5	11	03

Point exact de prélèvement: Bassin du vieux port, entre "pêche" et "mole El Djefna", à environ 10 m du quai 4.

Volume prélevé: 20 litres	Conservateur utilisé: tétrachlorure de carbone (1ml/l)
Matériel de prélèvement: Bêcher (250 ml)	Type de prélèvement: (1) instantané automatique
Analyses demandées: Mesure des paramètres physico - chimiques	Mesures effectuées: - Températures de l'eau. - Ph.

(1) Rayer la mention inutile.

OBSERVATIONS:

Temps partiellement nuageux.

Direction du vent: Nord - Ouest.

Vitesse du vent: 10 à 30 km/h.

Lors du prélèvement, certains enfants se baignaient au niveau du quai 5. Constatons de plus qu'un navire était échoué au niveau du quai 6.

III. MESURES DES PARAMETRES PHYSICO - CHIMIQUES:

1. MESURES DE LA TEMPERATURE DE SURFACE:

Il est important de connaître la température de l'eau avec une bonne précision. En effet celle ci joue un rôle dans la stabilité des sels, dans la détermination du pH et dans le développement de la flore et de la faune marine. La mesure de la température est à effectuer sur le terrain. La mesure a été effectuée à l'aide d'un thermomètre de laboratoire. La lecture est faite après une immersion de 10 minutes.

La température obtenue, exprimée en degrés celcius (°C), est de 17 °C.

2. MESURE DE L'OXYGENE DISSOUS:

L'oxygène dissous est un facteur qui gouverne la majorité des processus biologiques des systèmes aquatiques. L'oxygène dissous est l'élément le plus intéressant dans le pouvoir auto - épurateur de la mer. Sa teneur dans l'eau est conditionnée, d'une part par les mécanismes d'échanges entre l'atmosphère et la couche superficielle de l'eau, et d'autre part, par des processus biologiques et chimiques.

La mesure a été réalisée in situ grâce à un oxymètre à pile OXY 87 T préalablement étalonné.

La teneur en oxygène dissous, exprimée en mg/l, est de 6,24 mg/l.

La solubilité de l'oxygène dans l'eau pure à la pression atmosphérique, à savoir 760 mm de mercure, est de 9,7 mg/l pour une température de 17 °C. (d'après Whipple et Whipple, 1991, loc cit).

Cette concentration importante est due au fait que le jour du prélèvement a été précédé par des pluies et des vents intenses qui ont permis une agitation naturelle et un échange gazeux intense entre l'atmosphère et la surface de la mer.

Notons que lorsque la température et l'activité biologique augmentent, la teneur en oxygène dissous décroît, de plus une teneur inférieure à 3 mg/l compromet sérieusement toute vie marine.

3. MESURE DU PH:

Le pH est un paramètre qui rend compte de l'acidité ou de la basicité du milieu.

La mesure sur l'échantillon se réalise de façon classique avec un pH - mètre permettant la lecture au 1/100 d'unité et l'étalonnage aux tampons 4, 7, 9. L'appareil utilisé est un pH - mètre digital titrimètre U9N.

La valeur de pH obtenue est de 7,80.

Le pH de l'eau de mer est voisin de 8,2; il est principalement fixé par la présence des carbonates $\text{CO}_2\text{-HCO-CO}$.

Notons que le pH influe sur l'activité des micro - organismes qui interviennent dans les processus de biodégradation.

4. MESURE DES MATIERES EN SUSPENSION:

Les matières en suspension appelées aussi seston est l'un des paramètres les plus caractéristiques des milieux portuaires. Elles sont composées de matières vivantes et de matières inertes organiques et minérales.

La détermination des matières en suspension s'effectue par filtration par centrifugation. La méthode par centrifugation est surtout réservée aux eaux contenant trop de matières colloïdales pour être filtrées dans de bonnes conditions, en particulier si le temps de filtration est supérieur à 1 heure. Les deux méthodes ont leurs inconvénients respectifs liés à un certain nombre de facteurs. Quelle que soit la méthode choisie, il est nécessaire pour obtenir une reproductibilité satisfaisante de respecter rigoureusement les conditions opératoires et d'utiliser le même type de matériel. D'une façon générale, les matières grossières en suspension doivent être préalablement éliminées par passage sur un tamis

(module AFNOR 38) et les dépôts restant dans le flacon de prélèvement soigneusement repris. Il convient d'effectuer la détermination le plus rapidement possible après le prélèvement et de préférence sur la totalité de l'échantillon: rincer le flacon de prélèvement pour éviter les pertes.

4.1. METHODE PAR FILTRATION:

L'eau est filtrée et le poids de matières retenues par le filtre est déterminé par pesée différentielle.

4.1.1. MODE OPERATOIRE:

Laver le disque de filtration à l'eau distillée, le sécher (105 °C) jusqu'à masse constante, puis le peser à 0,1 mg près après passage au dessiccateur. Le mettre en place sur l'équipement de filtration. Mettre en service le dispositif d'aspiration. Verser l'échantillon (V) sur le filtre. Rincer la fiole ayant contenu l'eau à analyser avec 10 ml d'eau distillée. Faire passer sur le filtre cette eau de lavage. Laisser essorer le filtre, sécher à 105 °C. Laisser refroidir au dessiccateur et peser à 0,1 mg près, jusqu'à poids constant.

4.1.2. EXPRESSION DES RESULTATS:

La teneur de l'eau en matières en suspension (mg/l) est donnée par l'expression.

$$M_1 - M_0 \times 1000 / V.$$

M₁: masse du disque filtrant après utilisation (mg).

M₀: masse du disque filtrant avant utilisation (mg).

V: volume d'eau utilisé (ml).

Le dispositif d'aspiration utilisé est une pompe à vide du type DSK2 (220 V, 50 Hz, 1200 w).

La teneur de l'eau de mer en matières en suspension obtenue est de 44mg/l avec M₁ = 27 251,3 mg M₀ = 27 233,7 mg V = 400 ml.

Remarques:

- Le volume filtré doit être d'au moins 100 ml et contenir au moins 1 mg de matières filtrables par cm² de surface filtrante , sauf si le volume filtré est supérieur à 500 ml.
- En présence d'hydrocarbures, le filtre doit être lavé avec 2 fois 30 ml de chloroforme.
- Il est préférable de laisser décanter l'échantillon et de verser ensuite le dépôt sur le filtre.

De façon générale, les eaux portuaires sont riches en matières en suspension par suite des apports fluviaux, de l'érosion des côtes et surtout des rejets issus des activités humaines.

Habituellement, la valeur de matières en suspension obtenue dépend de l'intensité des apports et des vents (prédominance des vents Nord - Ouest au niveau du port d'Alger) ainsi que des marées qui entraînent les matières en suspension et les accumulent au niveau des quais.

Ces matières réduisent la transparence de l'eau de mer et de ce fait, empêchent la lumière de pénétrer diminuant ainsi l'activité photosynthétique.

5. MESURE DE LA TURBIDITE:

La turbidité d'une eau est due à la présence des matières en suspension finement divisées argiles, limons, grains de silice, matière organiques, ect... L'appréciation de l'abondance de ces matières mesure son degré de turbidité.

L'association américaine de la santé publique définit la turbidité comme suit: " La turbidité traduit la propriété optique responsable de la dispersion et de l'absorption de la lumière plutôt que sa transmission en ligne droite a travers l'échantillon".

La turbidité peut être évaluée par un certain nombre de méthode qui sont pratiquées suivant les nécessités sur le terrain ou au laboratoire. Quelques une ont perdu de leur intérêt depuis l'apparition des turbidimètres optiques. Il est recommandé d'effectuer la mesure aussi rapidement que possible après le prélèvement.

La turbidité est mesurée à l'aide d'un turbidimètre model 2100 A TURBIDIMETER (HACH) préalablement étalonné.

En premier lieu, il convient d'effectuer un étalonnage du turbidimètre sur des étalons primaires de formazine puis utiliser les étalons secondaires de turbidité GELEX qui sont des suspensions stables de particules utilisées pour vérifier l'étalonnage des turbidimètres HACH.

La cellule de mesure doit être préalablement soigneusement lavé à l'eau savonneuse, puis à l'aide d'un fort oxydant. Il faut maintenir la cellule propre, sèche et exempt de traces de doigts.

La valeur de la turbidité obtenue, exprimée en unité nephelométrique (NTU), est de 14,5 NTU.

Notons que certains facteurs influent sur la mesure de turbidité tels que la dimension et le nombre de particules en suspension ainsi que les indices de réfraction.

6. DETERMINATION DE LA DEMANDE BIOCHIMIQUE EN OXYGENE (DBO):

L'application du test de la DBO aux eaux de mer appelle beaucoup de réserves. La dégradation de la matière organique par les micro - organismes principe même de la méthode ne recouvre pas la complexité des processus biologiques du milieu marin lesquels intervient de plus le phytoplancton, producteur d'oxygène. Les conditions de température et la durée de l'essai ne correspondent en rien aux conditions naturelles. Seuls les méthodes instrumentales permettent, semble - t - il, d'apporter des renseignements utiles.

La DBO est définie comme la quantité d'oxygène consommée dans les conditions de l'essai, c'est à dire après incubation durant 5 jours à 20°C et dans l'obscurité, par certaines matières présentes dans l'eau, principalement pour assurer leur dégradation par voie biologique (c'est un moyen permettant l'étude des phénomènes naturels de destruction des matières organiques).

Pratiquement, la DBO devrait permettre d'apprécier la charge du milieu considéré en substances putrescibles, son pouvoir auto- épurateur et d'en déduire la charge maximale acceptable.

6.1. METHODE INSTRUMENTALE:

Plusieurs types d'appareillages sont commercialisés pour la mesure de la DBO. Certains permettent d'enregistrer une dépression, c'est le système de WARBURG, d'autres enregistrent la quantité d'oxygène fournie pour rétablir au fur et à mesure des besoins la pression initiale d'oxygène: c'est le système respirométrique de SIERP.

L'échantillon d'eau introduit dans une enceinte thermostatée est mis à incuber en présence d'air. Les micro - organismes présents consomment l'oxygène dissous qui est remplacé en permanence par de l'oxygène en provenance du volume d'air situé au dessus de l'échantillon. L'anhydride carbonique est piégé par de l'hydroxyde de potassium, la pression en oxygène dans la phase gazeuse diminue, cette dépression est enregistrée par un manomètre à mercure.

La différence de pression au bout de 5 jours est directement proportionnelle à la DBO.

L'échantillon est constamment agité magnétiquement pendant la durée de l'incubation.

6.2. EXPRESSION DES RESULTATS:

$$\text{DBO}_5 \text{ (mg d'oxygène/l)} = \text{Hg F.}$$

F: facteur multiplicateur correspondant au volume d'échantillon analysé.

Hg: hauteur du mercure lue sur le manomètre à mercure.

6.3. RÉSULTAT EXPERIMENTAL:

Le respiromètre utilisé est du type BSB - CONTROLLER MODEL 620 T.

Les volumes d'échantillon mis en incubation et les facteurs multiplicatifs correspondants sont:

Échantillon 1:

$$V = 250 \text{ ml} \quad F = 5.$$

Ce volume correspond à une valeur de DBO comprise entre 0 et 200 mg d'oxygène /l.

Échantillon 2:

$$V = 164 \text{ ml} \quad F = 10.$$

Ce volume correspond à une valeur de DBO comprise entre 0 et 400 mg d'oxygène/l.

Échantillon 3:

$$V = 97 \text{ ml} \quad F = 20.$$

Ce volume correspond à une valeur de DBO comprise entre 0 et 800 mg d'oxygène/l.

La valeur de DBO_5 , exprimée en mg d'oxygène/l, obtenue est de 145 mg d'O₂/l.

7. DETERMINATION DE LA DEMANDE CHIMIQUE EN OXYGENE (DCO):

La demande chimique en oxygène (DCO) est la quantité d'oxygène consommée par les matières existant dans l'eau et oxydables dans des conditions opératoires définies. En fait la mesure correspond à une estimation des matières oxydables présentes dans l'eau, quelle que soit leur origine organique ou minérale (fer ferreux, nitrites, ammonium, sulfures et chlorures). La DCO étant fonction des caractéristiques des matières présentes, de leurs proportions respectives, des possibilités de l'oxydation ect... il est bien évident que la reproductibilité des résultats et leur interprétation ne pourront être satisfaisantes que dans des conditions de méthodologie bien définies et strictement respectées.

Il est préférable d'effectuer les prélèvements dans des récipients en verre, les flacons en matière plastique pouvant entraîner la présence de contaminants organiques. Il convient de pratiquer la détermination de la DCO très rapidement après le prélèvement qui doit être représentatif et homogénéisé. Cependant, on peut conserver un certain temps l'échantillon s'il a été acidifié par l'acide sulfurique à $\text{pH} < 2$.

7.1. METHODE PAR LE DICHROMATE DE POTASSIUM: (micro détermination)

7.1.1. PRINCIPE:

Dans des conditions définies, certaines matières contenues dans l'eau sont oxydées par un excès de dichromate de potassium, en milieu acide et en présence de sulfate d'argent et de sulfate de mercure. L'excès de dichromate de potassium est dosé par une solution de sel de Mohr.

Le principe de la micro - détermination est identique à celui décrit ci - dessus. La différence réside dans les volumes utilisés (7 à 10 fois moindres) et dans le système de chauffage.

7.1.2. MATERIELS:

- Tubes réfrigérants, porte - tubes et bloc chauffant du Digestion système 12, 1009 Digestor, Tecator.
- Minuterie.
- Agitateur externe (brauteur).
- Burettes à piston de 10 ml, Metrohm.

7.1.3. REACTIFS:

<u>Réactif 1:</u>	Hg SO ₄	M = 296,63 g/mol.
<u>Réactif 2:</u>	H ₂ SO ₄	concentré (d = 1,83 - 1,84).
<u>Réactif 3:</u>	solution de K ₂ Cr ₂ O ₇	0,25 N.

Ajouter à 1000 ml d'eau distillée, 12,2588 g de dichromate de potassium séché 2 heures à 110 °C.

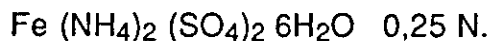
Réactif 4: Solution sulfurique d'Ag₂ SO₄ (6,6 g / l).

Ajouter le sulfate d'argent Ag₂ SO₄ à l'acide sulfurique (d = 1,84) dans les proportions suivantes: 6,6 g de Ag₂ SO₄ pour 1000 ml de H₂ SO₄.

Réactif 5: Solution de ferroïne (indicateur).

Dissoudre 1,485 g de phénanthroline et 0,695 g de sulfate de fer dans 100 ml d'eau distillée.

Réactif 6: Solution de sel de Mohr.



Dissoudre 98 g de sulfate de fer et d'ammonium $\text{Fe (NH}_4)_2 \text{(SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans de l'eau distillée, ajouter 20 ml de $\text{H}_2 \text{SO}_4$ ($d = 1,84$) et compléter à 1 litre.

7.2. MODE OPERATOIRE:

1. Préchauffer l'appareil, le thermostat réglé à "4" (environ 100 °C), pendant environ 30 minutes.

2. Introduire dans les tubes les quantités d'échantillon, d'eau distillée et de dichromate de potassium (réactif 3) adéquates d'après la valeur approximative de la DCO. (cf tableaux).

Les pesées d'échantillon inférieures à 1 g doivent être réalisées au moyen de la balance analytique, éventuellement à l'aide du suspensoir à tubes.

3. Ajouter approximativement 40 mg de sulfate de mercure (réactif 1), un excès ne nuit pas.

4. Réaliser, par mesure un blanc dans lequel l'échantillon est remplacé par de l'eau distillée, les autres facteurs restant constants.

5. A l'aide de la dispensette de 10 ml introduire successivement dans les tubes 6,6 ou 10 ml de la solution sulfurique de sulfate d'argent (réactif 4) selon les quantités introduites (cf. tableaux).

6. Mélanger le contenu des tubes par agitation.

7. Disposer les tubes (au moins 4) tout d'abord aux coins du porte - tubes métallique.

8. Adapter les réfrigérants aux tubes.

9. Introduire rapidement le premier des tubes dans le bloc chauffant. Commuter le thermostat sur "6" et comptabiliser 15 minutes à l'apparition des premiers signes d'ébullition, à ce moment, placer la plaque métallique amovible sur la face avant du porte - tubes.

10. Après 15 minutes retirer l'ensemble porte - tubes - réfrigérant et laisser reposer sur les blocs de bois. Retirer la plaque métallique amovible et laisser refroidir complètement.

11. Laver les réfrigérants par un jet d'eau distillée introduit par l'orifice supérieur.

12. Enlever les réfrigérants.

13. Ajouter de l'eau distillée de manière à amener le volume total approximativement égal au 1/4 du volume du tube.

14. Homogénéiser à l'aide de l'agitateur "VORTEX".

15. Laisser refroidir.

16. Ajouter 2 gouttes d'indicateur (réactif 5) et un barreau magnétique.

17. Ajouter, le cas échéant, un jet de pissette d'eau distillée de manière à rincer l'indicateur coloré présent sur les parois du tube et à amener le volume liquide égal au 1/3 du volume du tube.

18. Titrer l'excès du $K_2 Cr_2 O_7$ à l'aide du sel de Mohr (réactif 6) jusqu'au virage (bleu vert ----> brun rouge) au moyen de la burette à piston (le tuyau capillaire plongeant dans le liquide).

N.B.:

L'opération peut être interrompue après les étapes 5 et 13.

7.3. DETERMINATION DU TITRE DU SEL DE MOHR:

Le titre de cette solution, conservée à l'abri de la lumière doit être vérifié tous les jours.

1. Mélanger, dans un erlenmeyer de 50 ml, 4 ml de la solution de $K_2 Cr_2 O_7$ (réactif 3), 2 ml d' $H_2 SO_4$ concentré (réactif 2) et environ 30 ml d'eau distillée.

2. Laisser refroidir.

3. Ajouter 2 gouttes d'indicateur (réactifs 5) et un barreau magnétique.

4. Titrer à l'aide du sel de Mohr (réactif 6) jusqu'au virage (bleu vert ---> brun rouge) au moyen de la burette à piston.

5. La normalité du sel de Mohr est calculée par la formule suivante:

$$N = 4 \times 0,25 / n$$

Où 4 est le volume de la solution de $K_2 Cr_2 O_7$ (en ml).

n est le volume de la solution de sel de Mohr ajouté lors du titrage (ml).

7.4. DETERMINATION DES RESULTATS:

La DCO est calculée par la formule suivante:

$$\text{DCO (mg h g}^{-1} \text{ ou mg l}^{-1} \text{ ou ppm)} = 8000 \times (A-B) \times N / p$$

Où N est la normalité du sel de Mohr (eq l⁻¹)

A est le volume du sel de Mohr utilisé pour le titrage du blanc (ml).

B est le volume du sel de Mohr utilisé pour le titrage de l'échantillon (ml).

p est le poids de la prise d'essai (g).

Lors de l'expérience, la valeur de p prise est de 3,5 g ce qui correspond à une valeur de la DCO comprise entre 280 et 500 mg d'O₂/l (cf. tableaux A).

A obtenue est de 6,5 ml.

B obtenue est de 6 ml.

N obtenue est de 0,25 eq l⁻¹.

La valeur de DCO obtenue, exprimée en mg d'O₂/l, est de 286 mg d'O₂/l.

Remarque:

La méthode est très satisfaisante pour des DCO supérieures à 50 mg/l et des teneurs en chlorures (exprimées en Cl) inférieures à 1,5 g/l. Si la teneur en chlorures est supérieur à 1,5 g/l, augmenter la quantité de sulfate de mercure (réactif 1) pour garder un rapport Hg SO₄/Cl voisin de 10. De toute façon, la DCO obtenue augmente avec la teneur en chlorures, et la complexation, n'est pas satisfaisante pour les concentrations élevées rencontrées dans l'eau de mer. En fait, la méthode n'est applicable que pour des eaux dont la teneur en chlorures (exprimée en Cl-) est inférieure à 3 g/l.

Pour ce qui est de la biodégradation du milieu le rapport DCO / DBO₅ est, approximativement, de 1,97 pour notre échantillon. D'après la valeur de DCO / DBO₅, obtenue préalablement, le site n'est pas biodégradable, le rapport étant largement supérieur à 1.

8. TABLEAU RECAPITULATIF:

Caractéristiques analysées	Valeur obtenue
Température de surface (°C)	17
Oxygène dissous (mg / l)	6,24
pH	7,80
Matières en suspensions (mg / l)	44
Turbidité (NTU)	14,5
Demande biochimique en oxygène DBO (mg d'O ₂ / l)	145
Demande chimique en oxygène DCO (mg d'O ₂ / l)	286

IV. ANALYSE QUALITATIVE PAR IDENTIFICATION SPECTROSCOPIQUE DES PICS. COUPLAGE CHROMATOGRAPHE / SPECTROMETRE DE MASSE:

Les hydrocarbures revêtent une grande diversité structurale, dans une large gamme de poids moléculaire, de degrés d'insaturation et d'aromaticité.

Nous allons procéder à l'identification des hydrocarbures contenus dans notre échantillon d'eau de mer prélevé au niveau du port d'Alger le 16/04/1995.

Remarque:

Avant l'introduction de l'échantillon dans la colonne de chromatographie, certaines étapes préliminaires ont été occultées et cela de façon préméditée. En effet, il est d'usage fréquent d'effectuer, avant l'introduction de l'échantillon dans la colonne, une extraction suivie d'un séchage, d'une concentration et d'une purification. Le respect de ces étapes est primordial lorsque l'observation de deux phases distinctes (à savoir une phase organique riche en hydrocarbures et une phase aqueuse) n'a pu être réalisé au sein de l'échantillon, ce qui ne fût pas le cas pour le nôtre. Ces étapes permettent en fait l'obtention de résultats significatifs lors du couplage chromatographe / spectromètre de masse, vu le caractère microanalytique de cette méthode physique d'analyse.

1. CHOIX DE LA METHODE:

Les hydrocarbures constituent le meilleur terrain d'application de la chromatographie en phase gazeuse. En effet, outre leurs qualités de volatilité et de détection facile, ils ne présentent pas d'adsorption parasite. Cependant l'identification des pics du chromatogramme matérialisant la séparation des constituants du mélange (principe même de la chromatographie) nécessite une certaine lourdeur d'analyse. (détermination des grandeurs caractéristique à savoir le temps de rétention, le volume de rétention ect...). Il est certain que l'idéal est de pouvoir "saisir" le constituant représenté par chacun des pics et d'étudier ses propriétés grâce à une quelconque autre méthode physico - chimique d'analyse. Si cette "saisie" peut être réalisée directement à la sortie de la colonne, on a réalisé un "couplage". Pour sa sobriété en échantillon, sa sensibilité, sa précision, la spectrométrie de masse occupe une place de choix pour l'identification des fractions chromatographiques. C'est la seule technique qui peut être couplée facilement avec une colonne capillaire.

2. PRINCIPE:

L'injection de l'échantillon dans la colonne est réalisée en crevant une petite membrane de caoutchouc souple (septum) au moyen d'une micro seringue.

Le long de la colonne les produits, après avoir été vaporisés, migrent avec un gaz neutre à des vitesses différentes.

On se sert, dans notre cas, de la source ionisante du spectromètre, comme d'un détecteur de chromatographie.

Les effluents pénètrent à tour de rôle dans le spectromètre de masse sans discontinuité et c'est ainsi qu'à chaque pic chromatographique on associe un ou plusieurs spectres, réalisant ce que l'on appelle quelquefois une "fragmentographie" des substances éluées de la colonne.

Le spectromètre de masse est à son tour couplé avec un ordinateur pour le dépouillement des spectres qui s'effectue par comparaison avec la "bibliothèque" intégrée dans les circuits de ce dernier.

3. MODE OPERATOIRE:

Échantillon.

Volume introduit: 0,4 μ l.

Moyen d'introduction: injection SPIS.

Chromatographe.

Marque HP 5790.

Colonne.

Capillaire.

Nature HP 5

Longueur: 25 m

Diamètre intérieur: 0,2 mm

Phase stationnaire: 5% phenyl, 95% méthylsilicone.

Épaisseur du fil: 0,33 μ m.

Détecteur.

Spectromètre de masse.

Injecteur.

Rapport de division du flux gazeux : 1/100

Gaz vecteur.

Hélium (débit $q = 1,5$ ml/min)

Température

Injecteur: 300 °C

Programmation de la température multilinéaire de la colonne.

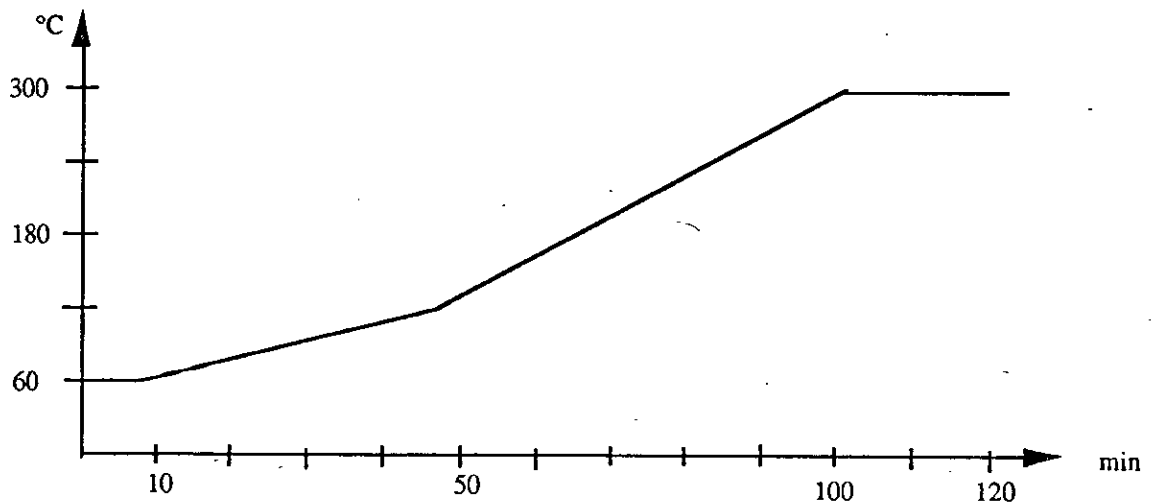
Isotherme: 60 °C pendant 8 min.

Vitesse de montée en température:

1,5 °C / min jusqu'à 120 °C

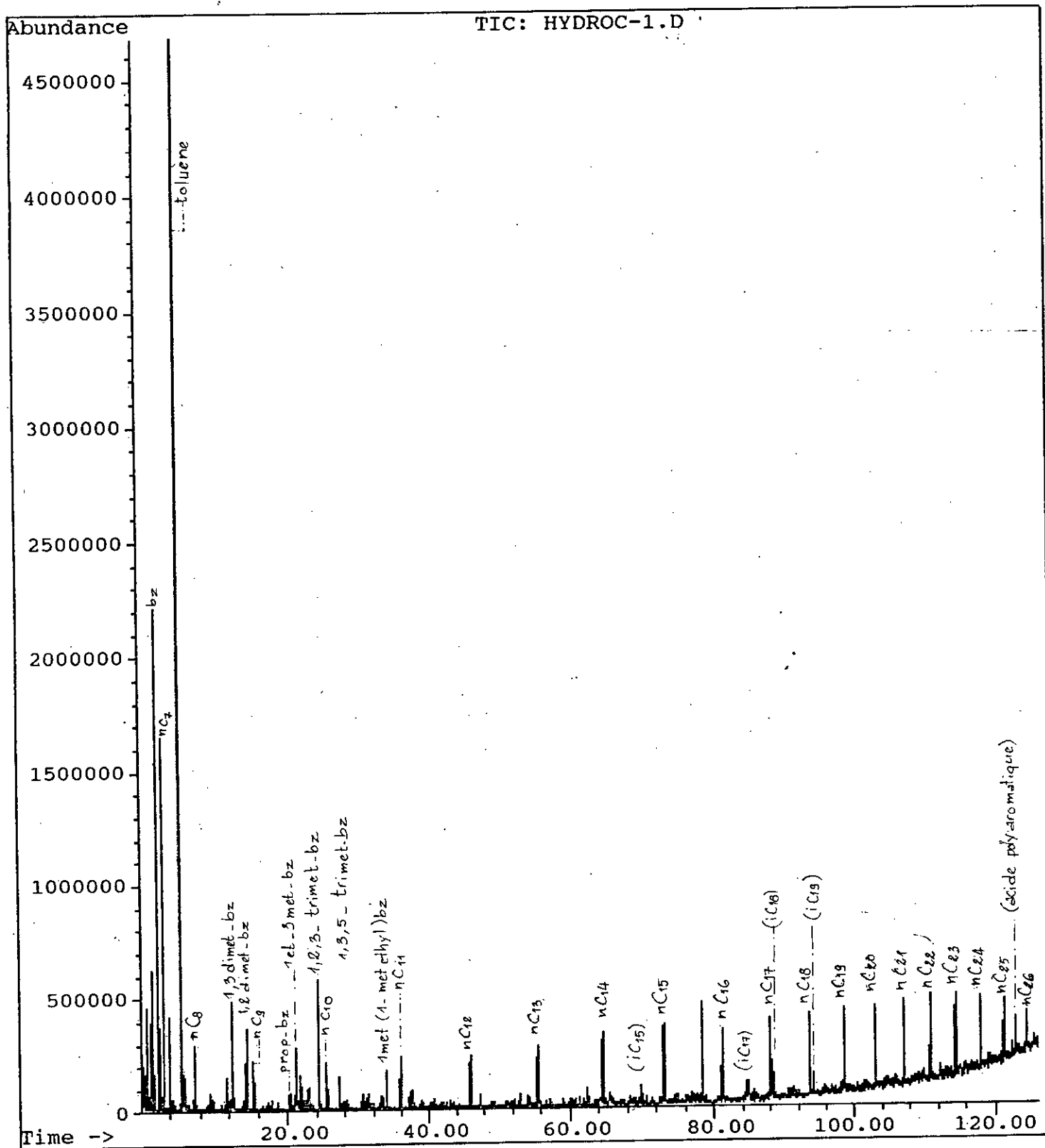
3 °C / min jusqu'à 295 °C.

Isotherme: 295 °C pendant 15 min.



Programmation de température

File: D:\CHEMPC\DATA\HYDROC-1.D
 Operator:
 Date Acquired: 8 May 95 10:02 am
 Method File Name: DEFAULT.M
 Sample Name: Hydroc extraits port
 Misc Info:
 Bottle Number: 1



File:

D:\CHEMPC\DATA\HYDROC-1.D

Operator:

Date Acquired: 8 May 95 10:02 am

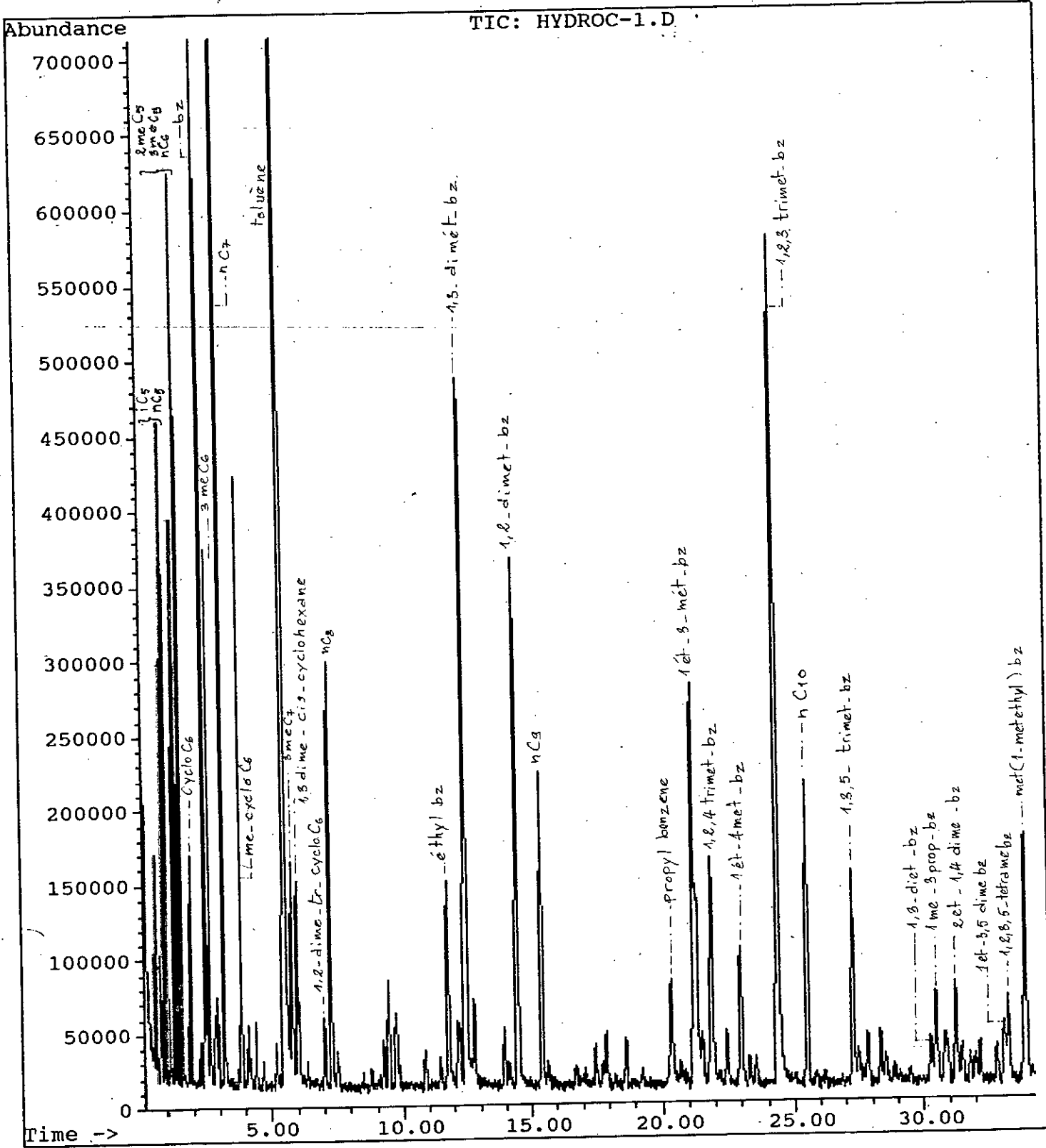
Method File Name: DEFAULT.M

Sample Name:

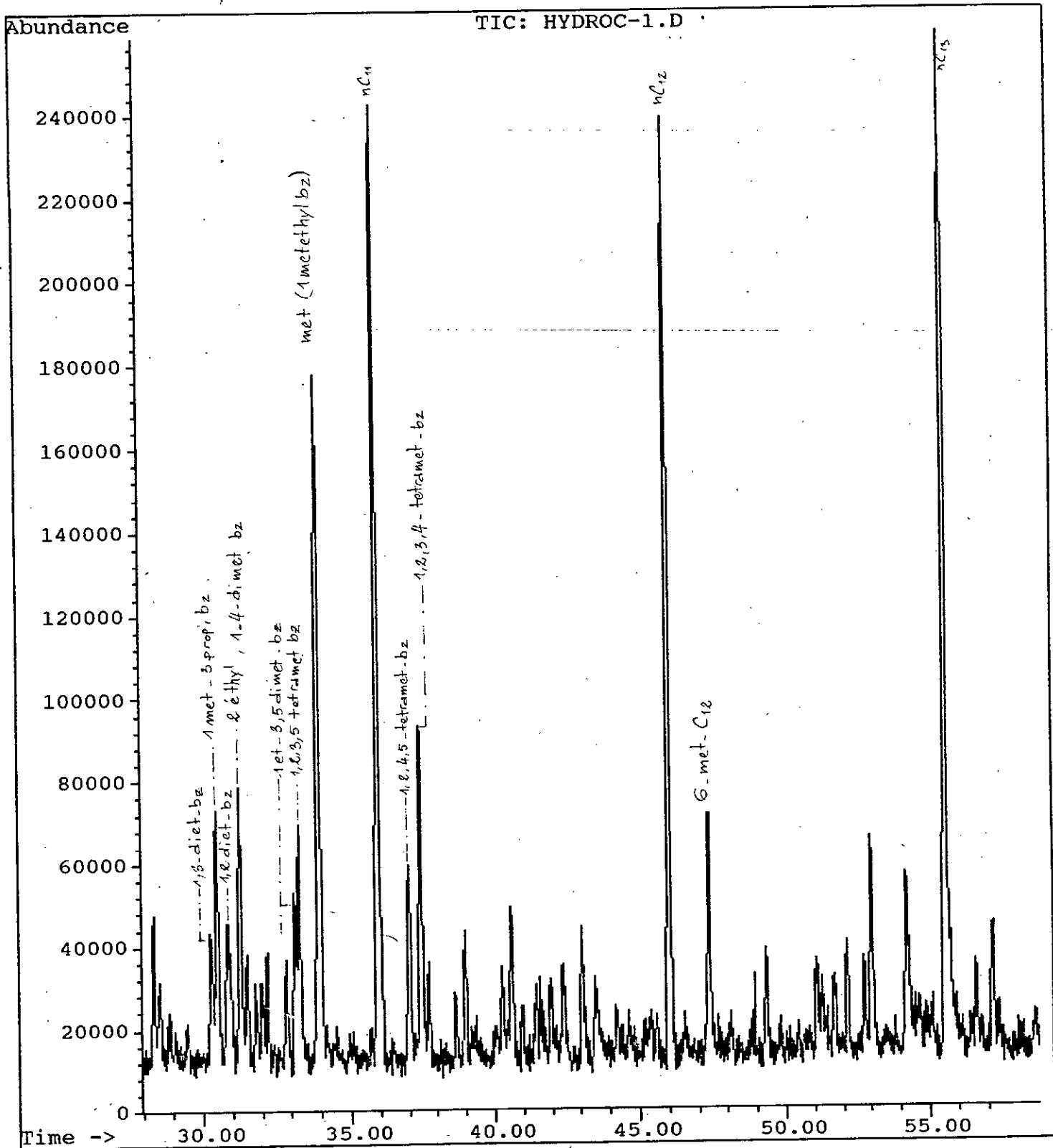
Hydroc extraits port

Misc Info:

Bottle Number: 1



File: D:\CHEMPC\DATA\HYDROC-1.D
 Operator:
 Date Acquired: 8 May 95 10:02 am
 Method File Name: DEFAULT.M
 Sample Name: Hydroc extraits port
 Misc Info:
 Bottle Number: 1



4. ANALYSE:

L'examen des spectres obtenus nous a permis d'identifier les trois grandes familles d'hydrocarbures à savoir les hydrocarbures paraffiniques, naphtheniques et aromatiques.

Notre attention, au vue des spectres obtenus, est en premier lieu focalisée par l'abondance des aromatiques et plus particulièrement par celle du toluène et du benzène.

Une seconde observation nous permet de supposer que notre échantillon se compose d'une fraction légère et d'une fraction lourde.

La fraction légère (située entre 0 et 38 min) peut être assimilée à de l'essence.

La fraction lourde (située entre 46 et 124 min) peut être assimilée à du gaz-oil. (prédominance des paraffiniques normaux variant de $n\ C_{12}$ à $n\ C_{26}$) ou a du fuels-oil. Cependant un problème se pose au niveau de la fraction légère. Comment s'explique la forte abondance d'aromatiques? En effet la teneur en aromatiques dans une essence doit être inférieur à 25% et ceci pour limiter la formation des dépôts de carbone lors de la combustion (WUITHIER). De plus il est admis que le pourcentage d'aromatiques ne dépasse guère 3% dans un pétrole.

Un semblant d'explication peut être donné par la faible tension de vapeur des aromatiques. En effet, si le prélèvement de l'échantillon a été effectué un certain temps après le dépôt des hydrocarbures à la surface de l'eau l'abondance des aromatiques pourraient s'expliquer par la volatilisation des composés paraffiniques et naphtheniques possédant une tension de vapeur supérieur à celle des aromatiques. De plus les hydrocarbures aromatiques, du fait de leur structure moléculaire, sont nettement plus récalcitrants à la dégradation microbienne que les hydrocarbures paraffiniques et naphthéniques.

La présence dans le milieu marin de ces produits pétroliers moyens issus entre autres des opérations de déchargement et de déballastage des essences, gaz-oils et fuel-oils et contenant de très fortes teneurs en composés aromatiques présentent à cause de leur toxicité des dangers graves pour les biocénoses marines.

V. ACTION D'UN TENSIO-ACTIF SUR UN MELANGE SIMULE D'HYDROCARBURES:

Pourquoi l'utilisation d'un détergent étranger a été préféré à un détergent algérien, en l'occurrence ISIS?

Des résultats non concluants ont été obtenus à l'aide d'ISIS. En effet, outre les difficultés d'ordres pratiques rencontrées:

Existence quasi - permanente d'un précipité dû à la mauvaise solubilisation d'ISIS dans l'eau faussant ainsi les valeurs des concentrations des solutions tensio - actives préalablement établies.

Présence trop importante de mousse rendant la détermination de la tension superficielle du mélange simulé difficile.

Les résultats obtenus du point de vue efficacité / prix n'augurent pas une utilisation rentable de ce détergent.

L'utilisation d'une solution tensio - active à 60 g/l d'ISIS n'influe guère sur la valeur de la tension superficielle du mélange simulé. (60 g d'ISIS représente le sixième en masse des paquets usuellement commercialisés).

Ces raisons nous ont donc poussé à utiliser un détergent étranger.

1. MELANGE SIMULE D'HYDROCARBURES:

Il permet de reproduire le plus fidèlement possible les quantités relatives aux trois familles d'hydrocarbures identifiés au niveau des eaux du port d'Alger.

Le pourcentage d'hydrocarbures aromatiques, paraffiniques et naphténiques a été calculé de la façon suivante:

Calcul de l'abondance totale:

Nous avons effectué la sommation de l'ensemble des spectres identifiés lors de la GCMS. (Les pics de base n'ont pas été pris en compte lors de la sommation).

Calcul de l'abondance des composés aromatiques:

Nous avons effectué la sommation de l'ensemble des composés aromatiques identifiés lors de la GCMS.

De façon similaire, nous avons effectué le calcul de l'abondance des composés paraffiniques et naphténiques.

Les résultats obtenus nous permettent d'affirmer que notre échantillon possède approximativement:

- 47,1% de composés aromatiques.
- 44,8% de composés paraffiniques.
- 8,1% de composés naphtheniques.

Les pourcentages obtenus ci dessus seront scrupuleusement respectés lors de la préparation du mélange simulé.

Ne possédant pas l'ensemble des composés identifiés lors de la GCMS, les trois familles d'hydrocarbures seront représentées dans le mélange simulés par le biais des composés suivants:

Famille	Composé	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	Masse volumique	Point de fusion	Point d'ébullition	Indice de réfraction n _{20°/D}
Aromatique	Toluène	C ₇ H ₈	92,14	11 = 0,87 kg	-95 °C	119 °C	1,4961
Aromatique	Benzène	C ₆ H ₆	78,11	11 = 0,88 kg	5 °C	80 °C	1,5011
Paraffine	Heptane	C ₇ H ₁₆	100,21	11 = 0,68 kg	-90 °C	98 °C	1,3877
Paraffine	Nonane	C ₉ H ₂₀	128,26	11 = 0,72 kg	-53 °C	150 °C	1,4054
Naphtène	Cyclo octane	C ₈ H ₁₆	112,22	11 = 0,81 kg	14 °C	151 °C	1,4584

Par comparaison avec les spectres obtenus en GCMS, les rapports Toluène/Benzène et Heptane/Nonane sont respectés lors de la préparation du mélange simulé.

Le mélange simulé d'hydrocarbures ainsi obtenu est alors mis sur l'eau de mer. On admet que l'eau de mer possède au maximum 1% d'hydrocarbures.

Ce pourcentage est également respecté, il nous permet de définir le volume d'eau de mer à injecter dans notre mélange simulé.

1.1. COMPOSITION DU MELANGE SIMULE:

	En masse (g)		En volume (ml)	
	Hydrocarbures Paraffiniques	11,2	Heptane: 9,8 Nonane: 1,4	16,4
Hydrocarbures aromatiques	11,8	Toluène: 7,9 Benzène: 3,9	13,5	Toluène: 9 Benzène: 4,5
Hydrocarbures naphthéniques cyclo - octane	2		2,4	
Total	25		32,3	

Le mélange simulé d'hydrocarbures est placé dans 1,5 l d'eau de mer soit 1723,7 g, (masse volumique de l'eau de mer est égale à 1,15 g/ml, densité relative 17°/17° = 1,026).

Le mélange simulé contient alors 1,45% (en masse) d'hydrocarbures, soit 0,68% (en masse) d'aromatiques, 0,65% (en masse) de paraffiniques et 0,12% (en masse) de naphthéniques.

2. CARACTERISTIQUES DU TENSIO - ACTIF UTILISE:

Le tensio - actif utilisé est un détergent employé dans les blanchisseries. C'est un détergent liquide et opaque.

Il possède une densité relative 22°/22° égale à 0,81 (densité relative calculée en laboratoire par la méthode du picnomètre méthode ASTM D 70 - 25). Sa masse volumique est équivalente à 0,91 g/ml.

Il ne nous est pas possible de connaître la composition exacte du détergent (secret de fabrication), cependant nous pouvons affirmer que le détergent est anionique et que son groupement lipophile contient au minimum 12 atomes de carbones (caractéristiques classiques des détergents et des savons utilisées en blanchisserie).

3. PRINCIPE:

3.1. RAPPELS THEORIQUES:

Notre détergent assimilé à un dispersant, favorise le fractionnement de la nappe, sa dispersion dans l'eau et la biodégradation des hydrocarbures: la reoxygénation des eaux de surface et leur autoépuration redevient alors possible.

Il est bien connu qu'au dessus d'une certaine concentration critique dite CMC, les molécules amphiphiles des tensio - actifs forment de grands agrégats moléculaires de dimensions colloïdales appelées micelles. Le passage de la micelle pure de savon à une micelle contenant un hydrocarbure est lié à une expansion de la micelle qui a pu être prouvée par rayons X (CHITOUR 1992). Cette expansion est d'autant plus importante que la quantité d'hydrocarbure à "dissoudre" est plus élevée.

La solubilisation (aptitude d'un agent tensio - actif à dissoudre en grande quantité une substance qui n'est que très peu soluble dans l'eau) est favorisée par la formation de micelles dépendant de la concentration du tensio - actif.

Si il n'y a pas de formation de micelles, donc pas de fractionnement de la nappe, l'hydrocarbure ne sera dissout que dans la mesure de sa solubilité normale dans l'eau.

Notons de plus qu'il n'est pas rentable économiquement de dépasser la CMC (grand excès de détergent) car cette dernière correspond à l'abaissement maxima de la tension superficielle (CHITOUR 1992).

3.2. DEMARCHE SUIVIE:

Le but de notre travail est l'exécution d'une micellisation. Nous devons déterminer la quantité nécessaire de détergent à injecter dans le mélange simulé pour aboutir à la CMC. Nous appliquerons le dispersant en dilution diverses dans l'eau de mer.

La CMC est atteinte lorsque la tension superficielle du mélange simulé est équivalente à celle du dispersant appliqué prise séparément.

Les variations de tensions superficielles sont suivies à l'aide d'un tensiomètre (méthode de la lame verticale).

Tensimat n 3 Prolabo (220 v, 50/60 Hz).

NB:

Avant chaque lecture de la tension superficielle, on agite vigoureusement le mélange.

4. EXPRESSION DES RESULTATS:

Exprimons en premier lieu les données de base à savoir:

- L'ensemble des tensions superficielles sont exprimées à une température de 17 °C.
- La tension superficielle de mon mélange simulé, sans ajout de détergent est de 27,3 dynes / cm.
- La tension superficielle de mon eau de mer est de 60,4 dynes / cm.

4.1. DISPERSANT APPLIQUE EN DILUTION A 30% DANS L'EAU DE MER:

La tension superficielle (Y) de mon dispersant dilué à 30% est de 36 dynes / cm.

La concentration micellaire critique n'a pu être déterminée et cela pour des raisons d'ordres pratiques. Le bac contenant le mélange simulé n'avait pas une contenance suffisante. L'ajout successif de dispersant a eu pour effet de faire déborder le bac sans que la CMC ne soit atteinte.

4.2. DISPERSANT APPLIQUE EN DILUTION A 20% DANS L'EAU DE MER:

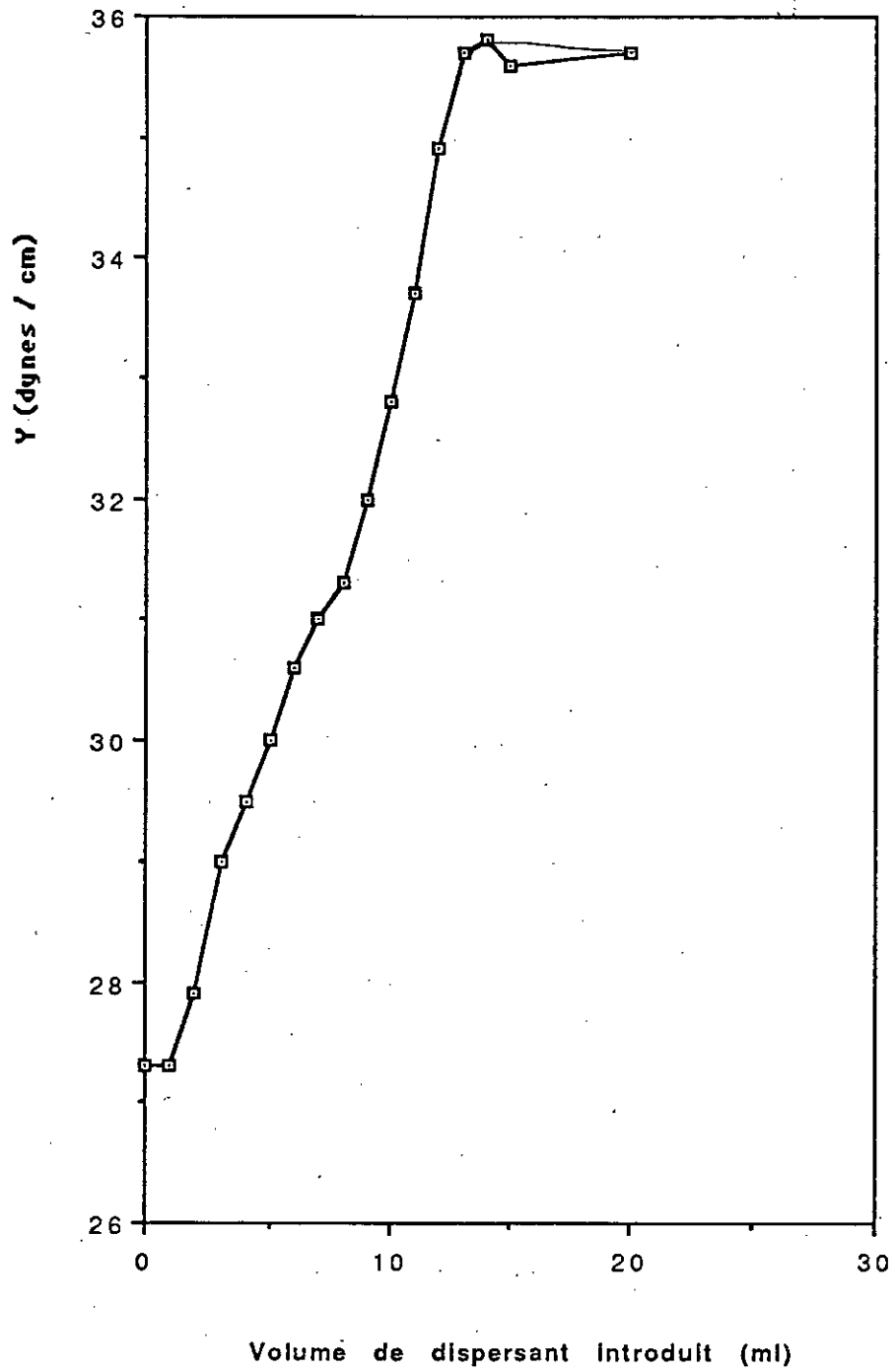
La tension superficielle (Y) de mon dispersant dilué à 20% est de 36 dynes / cm.

La masse volumique de mon dispersant est équivalente à 0,96 g / ml.

Volume de dispersant introduit (ml)	Tension superficielle Y (dynes / cm)
0	27,3
1	27,3
2	27,9
3	29,0
4	29,5
5	30,0
6	30,6
7	31,0
8	31,3
9	32,0
10	32,8
11	33,7
12	34,9
13	35,7
14	35,8
15	35,6
20	35,7

Tableau 1: Variation de la tension superficielle du mélange simulé en fonction du volume de dispersant introduit appliqué en dilution à 20% dans l'eau de mer.

Dilution à 20%



4.3. DISPERSANT APPLIQUE EN DILUTION A 10% DANS L'EAU DE MER:

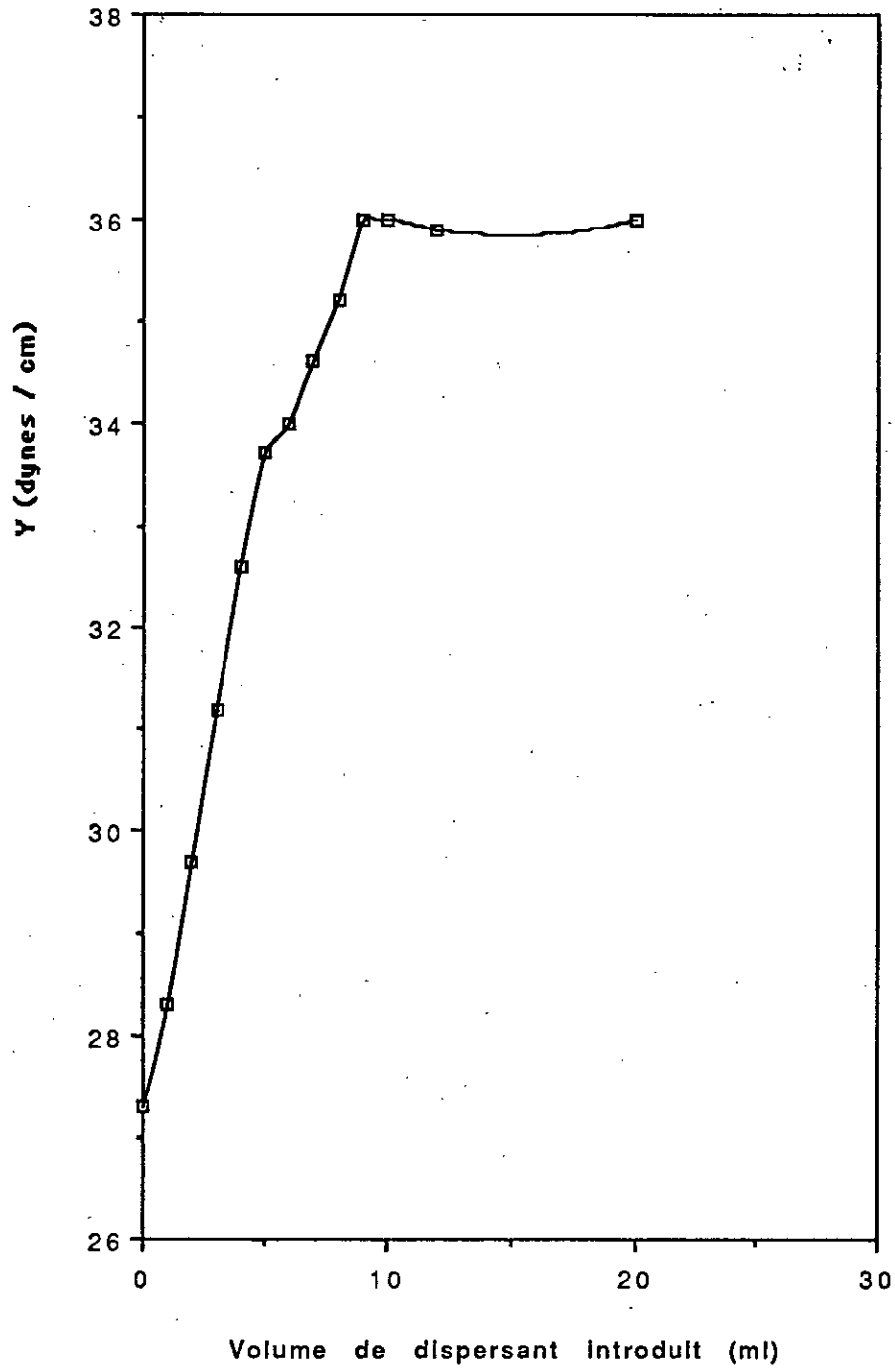
La tension superficielle (Y) de mon dispersant dilué à 10% est de 36 dynes / cm.

La masse volumique de mon dispersant est équivalente à 0,93 g/ml.

Volume de dispersant introduit (ml)	Tension superficielle Y (dynes / cm)
0	27,3
1	28,3
2	29,7
3	31,2
4	32,6
5	33,7
6	34,0
7	34,6
8	35,2
9	36,0
10	36,0
12	35,9
20	36,0

Tableau 2: Variation de la tension superficielle du mélange simulé en fonction du volume de dispersant introduit appliqué en dilution à 10% dans l'eau de mer.

Dilution à 10%



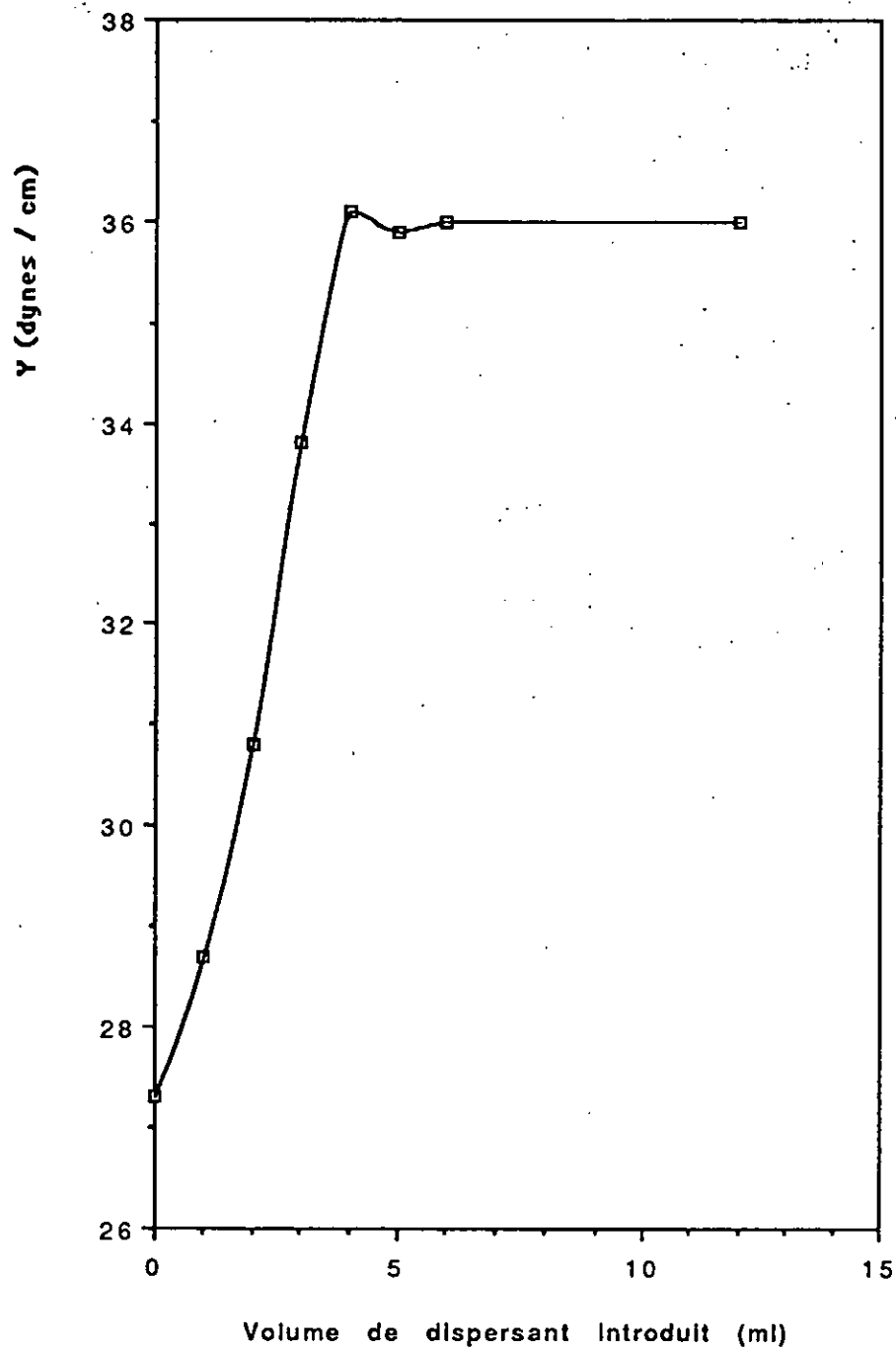
4.4. DISPERSANT APPLIQUE A L'ETAT PUR:

La tension superficielle de mon dispersant pur est de 36 dynes / cm.

Volume de dispersant introduit (ml)	Tension superficielle Y (dynes / cm)
0	27,3
1	28,7
2	30,8
3	33,8
4	36,1
5	35,9
6	36,0
12	36,0

Tableau 3: Variation de la tension superficielle du mélange simulé en fonction du volume de dispersant introduit appliqué à l'état pur.

Dispersant appliqué à l'état pur



4.5. ANALYSE:

D'après les résultats obtenus nous avons:

- Lorsque notre dispersant est appliqué en dilution à 20 % dans l'eau de mer, la concentration micellaire critique est obtenue lors de l'ajout de 13 ml de dispersant dans le mélange simulé.

Notre dispersant est alors efficace à une dose d'environ 49,9% par rapport à la masse d'hydrocarbures présente au sein de mon mélange.

- Lorsque notre dispersant est appliqué en dilution à 10% dans l'eau de mer la concentration micellaire critique est obtenue lors de l'ajout de 9 ml de dispersant dans le mélange simulé.

Notre dispersant est alors efficace à une dose d'environ 33,5% par rapport à la masse d'hydrocarbures présente au sein de mon mélange.

- Lorsque le dispersant est appliqué à l'état pur, la concentration micellaire critique est obtenue lors de l'ajout de 4 ml de dispersant dans le mélange simulé.

Notre dispersant est alors efficace à une dose d'environ 14,6% par rapport à la masse d'hydrocarbures présente au sein de mon mélange.

A la lecture de ces résultats, on constate que l'utilisation du dispersant pur est préférable (du point de vue rentabilité) à l'utilisation des dispersants à divers dilutions.

Ce résultat est d'autant plus logique que la formation de micelles est directement liée à la concentration de tensio - actifs introduits.

Un dispersant usuel est efficace à une dose d'environ 3% par rapport à la masse de pétrole. On constate que l'écart de pourcentage est assez important entre un dispersant "classique" et un détergent utilisé comme dispersant. Cet écart est du en majeure partie à la non spécificité du détergent pour ce type de pollution.

Notons que l'expérience effectuée en laboratoire s'éloigne quelque peu des conditions naturelles. Nous ne savons pas comment réagit notre détergent en mer houleuse et en présence de vents importants. De plus la biodégradabilité du détergent et la stabilité des micelles n'étant pas connus, son utilisation est proscrite dans les conditions naturelles.

TROISIEME PARTIE

**PRODUITS A ACTION PHYSICO -
CHIMIQUE AUTRES QUE LES
DISPERSANTS**

I. ABSORBANTS FLOTTANTS:

L'utilisation d'absorbants flottants pour fixer et agglomérer le pétrole ou certains autres polluants est une technique efficace et couramment employée dans les ports pour récupérer des petites pollutions. On a alors recours à des produits peu onéreux et disponibles immédiatement tels la sciure de bois, les chiffons de coton ou la paille. Les absorbants sont très souvent utilisés pour agglomérer des petites nappes de pétrole, principalement dans les ports, qui sont ensuite récupérées à l'aide de filets ou à la pelle.

Pour les pollutions importantes, les quantités mises en jeu deviennent considérables, c'est pourquoi on considère, généralement que l'emploi des absorbants se limite aux nappes de petite ou moyenne importance. (Quelques tonnes à quelques dizaines de tonnes). Les absorbants peuvent dans ce cas être utiles dans une gamme de pollutions pour lesquelles les autres moyens plus faciles à mettre en oeuvre ne peuvent pas être employés pour des raisons techniques ou écologiques. C'est le cas notamment du traitement des pollutions visqueuses pour lesquelles les autres moyens de récupération et surtout les dispersants actuels sont peu performants; c'est le cas aussi des nappes proches de la côte pour lesquelles l'emploi de dispersants sera souvent proscrit.

1. ABSORBANTS EN VRAC:

De très nombreux produits sont disponibles sur le marché. Il s'agit de poudres, de fines particules ou de fibres courtes minérales ou organiques provenant souvent des déchets industriels à l'état brut ou traités et conditionnés en vue de cette application particulière.

2. BARRAGES - BOUDINS - TAPIS ABSORBANTS:

Il existe des produits absorbants conditionnés en barrières, coussins ou tapis qui peuvent être employés sur de très petites pollutions.

A petite échelle, ils sont d'un emploi plus aisé que les poudres et fines particules, mais leur efficacité est limitée pour les hydrocarbures lourds et leur prix de revient est trop élevé pour une utilisation massive.

II. PRODUCTION GELIFIANTS OU SOLIDIFIANTS:

Pour augmenter la viscosité des hydrocarbures répandus en mer et permettre leur récupération, on peut employer des formulations liquides gélifiantes ou solidifiantes qui sont d'une mise en oeuvre plus facile que les matériaux en vrac pulvérulents ou fibreux.

La gélification ou solidification résulte de la création au sein du film de pétrole d'un réseau solide obtenu par différents moyens.

- La réaction de deux réactifs purs ou dans un solvant.
- L'épandage d'un seul produit en solution dans un solvant qui est ensuite extrait par évaporation ou dissolution partielle dans l'eau.

Parmi les nombreuses formulations utilisables, seules quelques unes conviennent pour du pétrole répandu sur l'eau. Une bonne diffusion des produits est nécessaire pour obtenir une répartition homogène du réseau solide.

Des essais de laboratoire ont permis d'identifier les produits utilisables. Ils ont abouti à la sélection de produits gélifiants qui ont ensuite été expérimentés en mer avec succès. Le prix actuel très élevé de ces produits reste rédhibitoire compte tenu des doses nécessaires (environ 30% par rapport au pétrole).

La mise au point récente de nouvelles formulations de produits solidifiants pourrait conduire à des développements plus intéressants. Le prix des produits annoncés serait voisin de cinq fois celui du pétrole brut et les doses nécessaires de 30 à 50% par rapport aux hydrocarbures à traiter. Le produit est constitué d'un polymère et d'un durcisseur qui doivent être épandus séparément au moyen de deux rampes ou de deux lances. Les systèmes d'épandage utilisés pour les dispersants ne peuvent donc pas servir.

Compte tenu des difficultés de mise en oeuvre et des doses élevées nécessaires, le domaine d'application de ce produit restera limité aux petites pollutions au voisinage de la côte ou en zone portuaire.

III. AGENTS COULANTS:

Différents produits naturels peuvent être utilisés pour le coulage des hydrocarbures (sable, cendres volcaniques, poussière de charbons, poudre de brique, argile, ect). Malheureusement la plupart les retiennent mal au fond de la mer après coulage.

Le principal produit efficace, le NAUTEX, est une craie ayant subi un traitement qui la rend hydrophobe. Ce produit forme un mélange avec l'hydrocarbure sur lequel il est répandu, augmentant ainsi sa densité et le précipitant vers le fond. Comme tous les agents coulants, le NAUTEX n'élimine donc pas la pollution mais en déplace les effets. Très controversés dans les débuts de son utilisation, des expériences récentes semblent montrer que son dépôt sur les fonds marins est peu pénalisant pour la faune et la flore. Il faut toutefois savoir que son agglomération avec les produits pétroliers nécessite un minimum d'énergie et que le NAUTEX est inefficace par mer très calme. Sur une mer plate le couplage ne se produira qu'à l'apparition du premier clapôt.

Le NAUTEX est conditionné en sacs ou conteneurs. En sacs, il peut être répandu manuellement mais, pour une mise en oeuvre efficace, il est préférable d'utiliser la projection pneumatique à partir de conteneurs spécialement conçus. Le produit est relativement bon marché, totalement inoffensif et utilisable sur des hydrocarbures visqueux. Les quantités nécessaires sont importantes, au minimum en partie égale avec l'hydrocarbure.

IV. AGENTS BIOLOGIQUES:

La dégradation microbienne des hydrocarbures répandus en mer est un processus très lent, dépendant largement de la température, des substances nutritives existantes, de l'oxygène dissous, ainsi que de la présence de micro - organismes consommateurs d'hydrocarbures (plus de 200 espèces). A la suite de nombreuses recherches visant à augmenter le taux de dégradation microbienne, plusieurs produits ont été développés à base principalement de bactéries lyophilisées et/ou nutriments accélérateurs (phosphore, azote, ect...) qui stimule la croissance des micro - organismes. Des expériences de laboratoire et des expérimentations "in situ" de petite échelle ont montré un accroissement considérable du taux de biodégradation comparé au taux de biodégradation naturelle.

Les températures moyennes en Méditerranée, particulièrement au Sud, pourraient faire espérer une utilisation intéressante de cette méthode de nettoyage.

CONCLUSION:

La pollution marine par les hydrocarbures n'est pas la plus dangereuse, néanmoins devant les grandes charges polluantes quotidiennement déversées dans la mer, elle peut présenter un caractère endémique qu'il faut s'attacher à supprimer.

La zone portuaire d'Alger est très vulnérable à cause de sa capacité d'auto-épuration limitée, de sa fragilité écologique et des faibles volumes d'eaux dans les bassins dont le renouvellement ne s'effectue que par la passe Nord et la passe Sud.

Ainsi la lutte contre cette pollution est obligatoire pour qu'on puisse tirer partie de la richesse marine sans déplacer irréversiblement son équilibre écologique.

Les produits les plus puissants pour remédier à ce genre de pollution sont sans conteste les dispersants présentant un rapport efficacité / prix très appréciable.

Leurs utilisation en milieu portuaire est très souvent préconisée à l'instar des écrémeurs mécanique nécessitant une logistique de mise en oeuvre trop importante et onéreuse.

Les dispersants constituent un moyen de dépollution indirecte, en permettant le fractionnement de la nappe et la solubilisation des hydrocarbures, ils réactivent ainsi le processus d'auto-épuration naturel.

Cependant, les dispersants possèdent leur "talon d'Achille", leur utilisation est proscrite pour le traitement des pollutions visqueuses. Il semblerait alors intéressant de remédier à cette faiblesse en effectuant des recherches sur cette lacune sans pour autant générer un autre type de pollution.

BIBLIOGRAPHIE

1. AMINO, A.M. CHAUSSEPIED: "Manuel des analyses chimiques en milieu marin".
(1983)
2. BERTHILLIER A.: "La chromatographie et ses applications" Ed. DUNOD.
(1972)
3. BOUDRIES N.: "Evaluation des teneurs des hydrocarbures dans l'eau du port d'Alger" Projet de fin d'étude ENP.
(1993)
4. BOUMGHAR Y.: "Contribution à la détermination des propriétés physiques des fractions légères pétrolières" Projet de fin d'étude ENP.
(1984)
5. CHITOUR S.E.: "Physico - chimie des surfaces" Volume 1 Ed. OPU.
(1992)
6. CHITOUR S.E.: "Raffinage du pétrole" Tome 1 Ed. OPU.
(1983)
7. LACAZE J.C. "La pollution pétrolière en milieu marin" Ed. MASSON.
(1980)
8. MOORE W.J.: "Chimie - physique" Traduit par H. ABERDAM. 2eme ed. DUNOD.
(1965)
9. O.M.I.: (Organisation maritime internationale) "Manuel sur la pollution par les hydrocarbures" Section IV "Lutte contre les déversements d'hydrocarbures" première ed. Londres.
(1988)
10. ROCC: "Organisation pour la lutte contre les déversement d'hydrocarbures en Méditerranée".
(1983)

11. RODIER J.: "L'analyse de l'eau". DUNOD technique 7eme ed.

(1984)

12. SCHWARTZ A.M., PERRY J.W.: "Chimie et technologie des agents tensio - actifs"
Traduit par J. COLONGE. Ed. DUNOD.

(1955)

13. TRANCHANT M.J.: "Manuel pratique de la chromatographie en phase gazeuse"
MASSON. 3eme ed.

(1982)

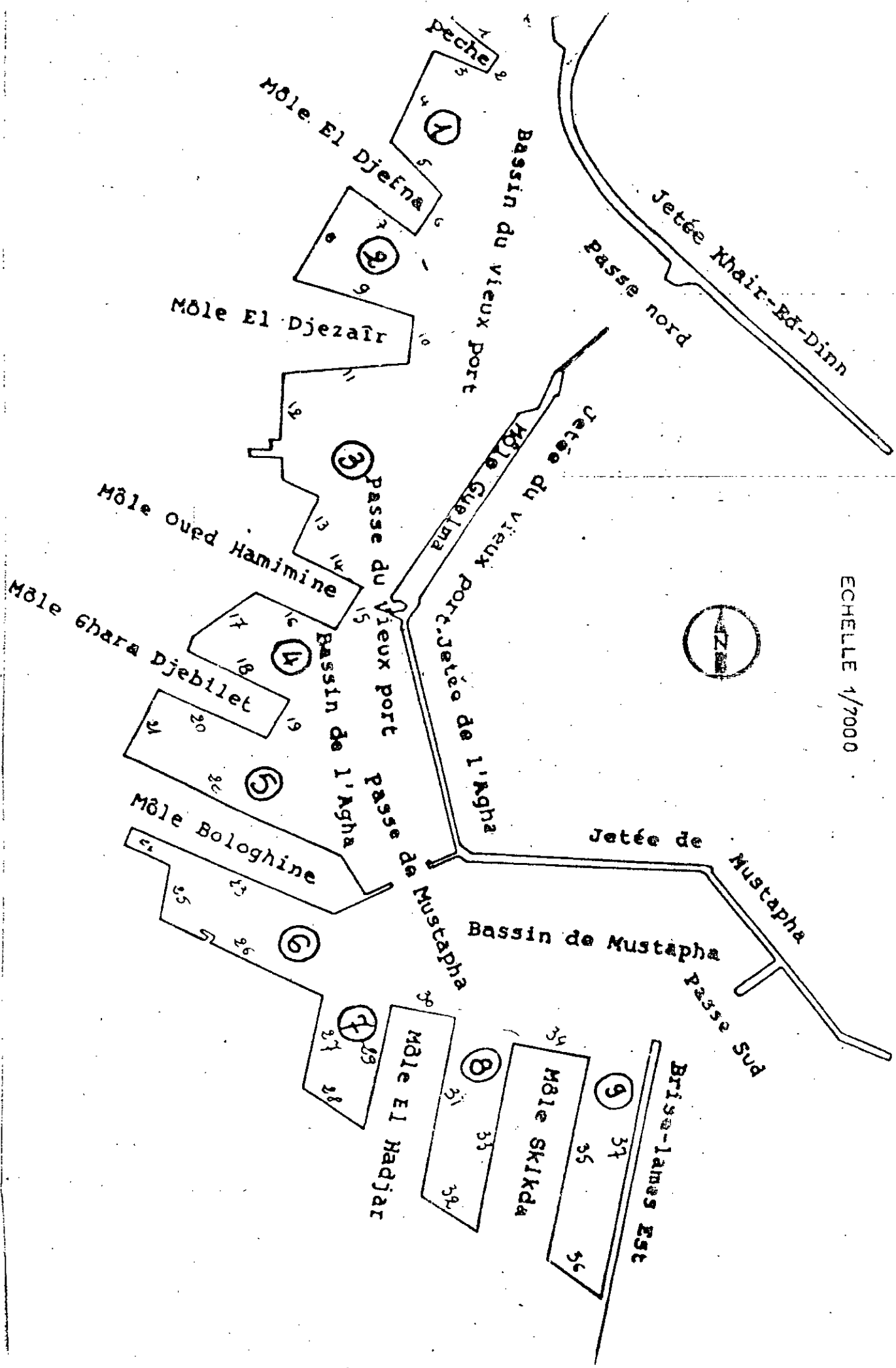
14. WUITHIER P.: "Le pétrole raffinage et génie chimique" Préface: Andre GIRAUD.
Paris - Technip.

(1965)

ANNEXE

PORT D'ALGER

ECHELLE 1/7000



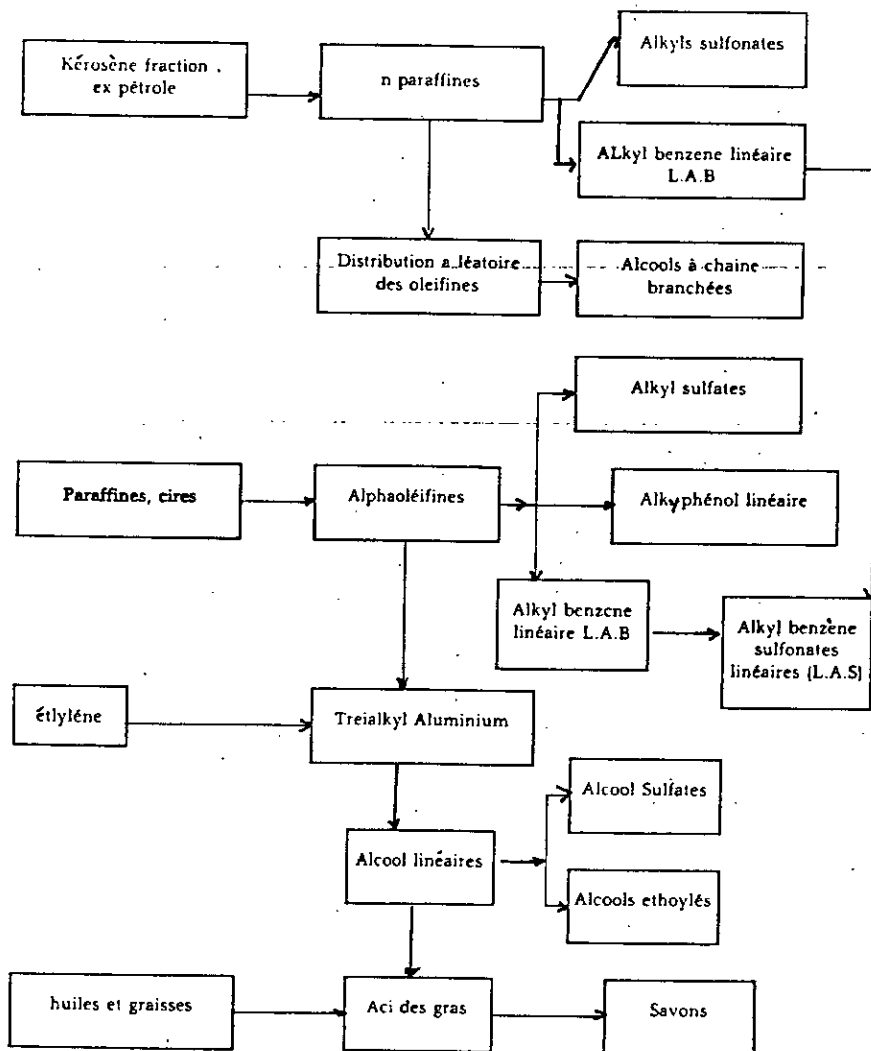
SOLUBILITÉ DE L'OXYGÈNE DANS L'EAU
 (air saturé en vapeur d'eau - pression 760 mm de mercure)
 (d'après Whipple et Whipple, 1911, *loc. cit.*)

Température (°C)	Concentration en chlorures (g/l)					Différence pour 100 mg de chlorures
	0	5	10	15	20	
	Oxygène dissous (mg/l)					
0	14,6	13,8	13,0	12,1	11,3	0,017
1	14,2	13,4	12,6	11,8	11,0	0,016
2	13,8	13,1	12,3	11,5	10,8	0,015
3	13,5	12,7	12,0	11,2	10,5	0,015
4	13,1	12,4	11,7	11,0	10,3	0,014
5	12,8	12,1	11,4	10,7	10,0	0,014
6	12,5	11,8	11,1	10,5	9,8	0,014
7	12,2	11,5	10,9	10,2	9,6	0,013
8	11,9	11,2	10,6	10,0	9,4	0,013
9	11,6	11,0	10,4	9,8	9,2	0,012
10	11,3	10,7	10,1	9,6	9,0	0,012
11	11,1	10,5	9,9	9,4	8,8	0,011
12	10,8	10,3	9,7	9,2	8,6	0,011
13	10,6	10,1	9,5	9,0	8,5	0,011
14	10,4	9,9	9,3	8,8	8,3	0,010
15	10,2	9,7	9,1	8,6	8,1	0,010
16	10,0	9,5	9,0	8,5	8,0	0,010
17	9,7	9,3	8,8	8,3	7,8	0,010
18	9,5	9,1	8,6	8,2	7,7	0,009
19	9,4	8,9	8,5	8,0	7,6	0,009
20	9,2	8,7	8,3	7,9	7,4	0,009
21	9,0	8,6	8,1	7,7	7,3	0,009
22	8,8	8,4	8,0	7,6	7,1	0,008
23	8,7	8,3	7,9	7,4	7,0	0,008
24	8,5	8,1	7,7	7,3	6,9	0,008
25	8,4	8,0	7,6	7,2	6,7	0,008
26	8,2	7,8	7,4	7,0	6,6	0,008
27	8,1	7,7	7,3	6,9	6,5	0,008
28	7,9	7,5	7,1	6,8	6,4	0,008
29	7,8	7,4	7,0	6,6	6,3	0,008
30	7,6	7,3	6,9	6,5	6,1	0,008
31	7,5	—	—	—	—	—
32	7,4	—	—	—	—	—
33	7,3	—	—	—	—	—
34	7,2	—	—	—	—	—
35	7,1	—	—	—	—	—
36	7,0	—	—	—	—	—
37	6,9	—	—	—	—	—

La classification simplifiée des agents de surface permet la caractérisation par un abrégé composé d'une lettre et de quatre chiffres, (cinq dans le cas de composés comportant plusieurs groupes hydrophiles), la lettre correspondra au caractère ionique, A, C, N, Z, pour anioniques, cationiques, neutres et ampholytes, le premier chiffre pour le groupement hydrophile, le second pour, le groupement hydrophobe, le troisième pour un groupement fonctionnel intermédiaire, et le quatrième chiffre pour rendre compte d'une caractérisation complémentaire du groupement hydrophobe.

Groupe hydrophile	Groupe hydrophobe		Groupe fonctionnel intermédiaire	Caractères complémentaires du groupe hydrophile			
	anionique	cationique		anionique	cationique	non-ionique	
			0 Reste aliphatique non ramifié	0 Absence de	0 Absence de	0 Absence de	0 Absence de
1 COOH	1 Amine primaire	1 Groupe hydroxyle aliphatique	1 Reste aliphatique ramifié	1 -COOH - R - F	1 Sels des métaux alcalins Li, Na, K etc (groupe 1)	1 1 ou 2 restes hydrophobes Anion inorganique	1 Fonction hydroxyle caractérisante
2 OSO ₃ H	2 Amine secondaire	2 Groupe hydroxyle alicyclique ou aromatique	2 Reste alicyclique terpène	2 -OOC - R - F	2 Sels des métaux alcalino-terreux Mg, Ca, Sr, Ba, etc (groupe 2)	2 1 ou 2 restes hydrophobes anion organique	2 fonction ester caractérisante
3 -SO ₃ H	3 Amine tertiaire	3 polyéther non ramifié sur chaîne intermédiaire	3 Reste Benzénique non condensé	3 -COH(CO - R - F - N(R)-R) - F 1 et 2 fonctions intermédiaires	3 Sels des métaux Cu, Ag, Zn, Cd, Hg (groupe 3) etc	3 1 ou 2 restes hydrophobes Radical benzyle et analogues Anion inorganique	3 Fonction éther caractérisante
4 S - SO ₃ H	4 Oxyd d'anne	4 Polyéther ramifié sur chaîne intermédiaire	4 Reste aromatique à cycles condensés	4 -SO ₃ N(R) - R - F -My(SO ₃ - R - F	4 Sels des métaux de transition Cr, Mn, Co, Ni, (groupe 4) V, Vb, VI, VIb	4 1 ou 2 restes hydrophobes Radical benzyle et analogues Anion organique	4 Fonction amide caractérisante
5 -SO ₃ H Autres fonctions sulfures, y compris -SO ₂ NH ₂	5 ammoniaque quaternaire	5 Dérivés du sorbitan, mannitan, hydrogél de carbone et analogues	5 Reste avec hétérocycle, 1 hétéroatome en cycle	5 -O - R - (O - R) n F 1, 2 et 3 fonctions intermédiaires	5 Sels des métaux Al, Ga, In, Pb, Bi (groupe 5) et Vb	5 Trois restes hydrophobes Anion inorganique	5 fonction sulfamide - SO ₂ NH ₂ caractérisante
6 Esters acides orthophosphoriques	6 pyridinium imidazolium et analogues	6 Dérivés du sorbitan, mannitan, hydrates de carbone, glycolyles	6 Reste avec hétérocycle, 2 hétéroatomes et plus un cycle	6 -S - R - F -SO - R - F -SO ₂ - R - F	6 Sels des métaux des groupes ferreux, cobalt et actinides La, Ce, Th, U, etc	6 Trois restes hydrophobes Anion organique	6
7 Acides phosphoriques	7 Sulfonium	7 Groupe Carbonyle	7 Reste polymère	7 -N(R) - R - F	7 Sels d'ammonium	7 Complexes Métalliques	7
8 Paracides	8 phosphonium	8 Urea, ureides, polyphosphides	8 Reste contenant d'autres éléments en chaîne	8 autres -X - R - F	8 Sels de bétales organiques	8 Bétales	8 Dérivés organo-métalliques
9 Autres fonctions anioniques	9 Autres fonctions cationiques	9 Autres fonctions non-ioniques	9 Autres restes hydrophobes	9	9 Sels des métaux complexes, bétales organo-métalliques	9 Autres caractéristiques	9 Autres fonctions caractérisantes

Classement des agents de surface.



Principales étapes pour la production de tensio-actifs.

Constituants	Composition	
a) Matières tensio-actives :		
anionique :		
- LAS	0 à 14	} 2 à 15
- AS	0 à 5	
- autres		
non ioniques :		
- alcools éthoxylés	2 à 6	} 8 à 20
- amphotères	0 à 5	
b) Builders :		
Tripolyphosphate	0 à 48	} 25 à 60
Carbonate	0 à 50	
Silicates	5 à 15	
Zeolithes	0 à 30	
EDTA	0 à 32	
NTA	0 à 3,5	
Hydrotropes		
c) Additifs :		
Azurant optique	0,05 à 0,2	
Perborate, percarbonate	0 à 30	
Agent antiredéposition (CMC)	0 à 2	
Enzymes (protéolytique et amylolytique)	0 à 0,75	
Contrôleur de mousse (savon)	0 à 5	
Activateur de perborate		
Borax		
Inhibiteur (silicate)		
Parfum		
Colorant		
Adoucissant		
d) Charges :		
Sulfate de soude	4 à 45	
Humidité	4 à 20	
		100

: Formulation moyenne d'un détergent ménager en poudre, en pourcentage poids.

ÉLÉMENTS RENCONTRÉS DANS L'EAU DE MER

Elément	Sverdrup Johnson Fleming	F.A.O. (1971)	Goldberg (1963)	
	Concen- tration (mg/kg)	Concen- tration (mg/l)	Concen- tration (mg/l)	Quantité totale (tonnes)
Chlore	18 980		19 000,0	29,3.10 ¹⁵
Sodium	10 561		10 500,0	16,3.10 ¹⁵
Magnésium	1 272		1 350,0	2,1.10 ¹⁵
Soufre	884		885,0	1,4.10 ¹⁵
Calcium	400		400,0	0,6.10 ¹⁵
Potassium	380		380,0	0,6.10 ¹⁵
Brome	65		65,0	0,1.10 ¹⁵
Carbone	28		28,0	0,04.10 ¹⁵
Strontium	13		8,0	12 000.10 ⁹
Bore	4,6		4,6	7 100.10 ⁹
Silice	0,02-4,0		3,0	4 700.10 ⁹
Fluor	1,4	1,34	1,3	2 000.10 ⁹
Argon			0,6	930.10 ⁹
Azote	0,01-0,7		0,5	780.10 ⁹
Lithium	0,1		0,17	260.10 ⁹
Rubidium	0,2		0,12	190.10 ⁹
Phosphore	0,001-0,10		0,07	110.10 ⁹
Iode	0,05		0,06	93.10 ⁹
Baruym	0,05		0,03	47.10 ⁹
Indium			0,02	31.10 ⁹
Zinc	0,005	0,002	0,01	16.10 ⁹
Fer	0,002-0,02	0,010	0,01	16.10 ⁹
Aluminium	0,5	0,010	0,01	16.10 ⁹
Molybdène	0,0005		0,01	16.10 ⁹
Sélénium	0,004	0,00045	0,004	6.10 ⁹
Etain	présent		0,003	5.10 ⁹
Cuivre	0,001-0,01	0,001	0,003	5.10 ⁹
Arsenic	0,01-0,02	0,002	0,003	5.10 ⁹
Uranium	0,0015		0,003	5.10 ⁹
Nickel	0,0001		0,002	3.10 ⁹
Vanadium	0,0003	0,002	0,002	3.10 ⁹
Manganèse	0,001-0,01		0,002	3.10 ⁹
Béryllium		0,001		
Titane		0,002	0,001	1,5.10 ⁹
Antimoine		0,00045	0,0005	0,8.10 ⁹
Cobalt	présent		0,0005	0,8.10 ⁹
Césium	0,002		0,0005	0,8.10 ⁹
Cérium	0,0004		0,0004	0,6.10 ⁹
Yttrium	0,0003		0,0003	5.10 ⁸
Argent	0,0003		0,0003	5.10 ⁸
Lanthane	0,0003		0,0003	5.10 ⁸