

5/96

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA

RECHERCHE SCIENTIFIQUE

الدراسة الوطنية المتعددة التخصصات
المكتبة - BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département: *Génie de l'Environnement*

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

Etude de tensio-actifs dans la dépollution des eaux du port d'Alger contaminées par les hydrocarbures.

Proposé par:

M^{me} KITOUS

Etudié par :

B. BOUNAB

Dirigé par

Mme KITOUS

Promotion: 95 - 96

E.N.P. 10, Avenue Hassen Badi - EL-HARRACH - ALGER

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA

RECHERCHE SCIENTIFIQUE

المكتبة - المكتبة
BIBLIOTHEQUE - المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département: *Génie de l'Environnement*

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

Etude de tensio-actifs dans la dépollution des eaux du port d'Alger contaminées par les hydrocarbures.

Proposé par:

M^{me} KITOUS

Etudié par :

B. BOUNAB

Dirigé par

Mme KITOUS

Promotion: 95 - 96

E.N.P. 10. Avenue Hassen Badi - EL-HARRACH - ALGER

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

mes chers parents, en guise de reconnaissance
pour leur sacrifice,
mes frères et soeurs, en particulier
mon frère Kamel,
mes neveux et nièces
tous mes amis,

Je dédie ce travail

Au terme de cette étude, je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à tous ceux qui par leur aide et leur compétence ont contribué à la réalisation de ce travail.

Mes remerciements vont en particulier à:

- M^{me} KITOUS pour m'avoir guidé dans mon entreprise
- M' AHMEDZAID, chef du département de Génie chimique
- Professeur S. BENALI, pour sa contribution à l'élaboration de ce travail
- M' AMARA, chef du département "Qualité des eaux" à l'EPEAL
- M^{elle} H. MOHAMMEDI pour son aide et surtout pour le temps précieux qu'elle m'a consacré
- ABDELKADER de l'AVICAT pour m'avoir facilité l'accès au port d'Alger

Je remercie tous les membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail.

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

Sans oublier de remercier A. Bouzida et tout particulièrement Mourad.

Table des matières:

Introduction

Première partie:

Pollution marine par le hydrocarbures

- I. Importance de la pollution marine pr les hydrocarbures
 1. Les principales sources de pollution
 2. Effets de la pollution par les hydrocarbures
- II. Le pétrole. notions generales
 1. Ses constituants
 2. Les trois familles d'hydrocarbures representatives de l'ensemble des pétroles bruts
 1. Les Alcanes (Paraffines)
 2. Les Cyclanes (Naphènes)
 3. Les Aromatiques
 3. Classification des pétroles
 - a. Paraffiniques legers
 - b. Paraffiniques
 - c. Asphaltiques
 - d. Aromatiques
 4. Propriétés des hydrocarbures
 - . Densité
 - . Point d'ebullition
 - . Viscosité
 - . Point d'écoulement
 - . Solubilité
- III. Phénomènes naturels agissant sur les hydrocarbures deversés
 1. Etatement
 2. Evaporation
 3. Sédiments en suspension
 4. Dissolution
 5. Oxydation
 6. Action biologique
 7. Emulsification
 - a. Emulsion eau-dans-huile
 - b. Emulsion huile-dans-eau.
- IV. Mesure des hydrocarbures
 1. pretraitements
 - a. Extraction
 - b. Concentration
 - c. Purification
 2. Methodes analytiques
 1. Methode par spectrophotometrie Infra-rouge
 2. Methode de dosage avec l'ultra-violet
 3. Chromatographie en phase gazeuse (C.P.G).
 4. Couplage Chromatographie / spectrometrie de masse

5. Couplage Chromatographie / spectrometrie IR à " Transformée
de Fourier "

Deuxieme partie:

Agents de surface

- I. Structure et proprietes
 1. Structure amphiphile
 2. Tension superficielle
 3. Concentration critique pour la formation des micelles (CCM)
- II. Classification des agents de surface
- III. Applications industrielles et domestiques des agents de surface
- IV. Biodegradabilité des agents de surface
- V. Les systemes dispersés

Troisieme partie:

Etude experimentale

- I. Port d'Alger
 1. Présentation
 2. Infrastructure
 3. Données meteorologiques et océanographiques du port d'Alger
- II. Echantillonnage et prelevement
 1. Conditionnement
 2. Conservation
- III. Mesure des paramètres physico-chimiques
 1. Temperature de surface
 2. Oxygene disous.
 3. pH
 4. Turbidité
 5. MES.
 6. DBO₅
 7. Chlorures
 8. DCO
 9. Tableau recapitulatif
- IV. Analyse qualitatif par couplage chromatographie / spectrometrie de masse
 1. Principe
 2. Extraction
 3. Concentration
 4. Mode operatoire
 5. Analyse
- V. Action des tension-actifs sur un mélange simulé d'hydrocarbures.
 1. Mélange simulé d'hydrocarbures
 2. Caracteristiques des tensio-actifs utilisés
 3. Principe
 4. Mode operatoire
 5. Expression des resultats
 6. Interpretation

- VI. Action de "TELDJ" sur un échantillon prélevé au niveau du port d'Alger
1. Expression des résultats
 2. Interpretation

Quatrieme partie:

De nouvelles techniques de lutte contre les marées noires

- I. Introduction
- II. Mise au point d'un concept original de produit dont l'action consiste, en milieu marin, à "piéger" le pétrole, voire l'huile ou l'essence
- III. Description du procédé
- IV. Tester l'efficacité de ces produits en grandeur réelle

Conclusion

Références bibliographiques

Annexes

Introduction

Au cours des dernières années, les déversements accidentels de pétrole en mer n'ont fait qu'augmenter, et les conséquences qui en découlent continuent à devenir de plus en plus préoccupantes.

L'emplacement, la température et la substance déversée ne constituent que trois des innombrables variables qui déterminent les incidences d'un déversement d'hydrocarbures, sur l'environnement. Parmi ces incidences, on peut mentionner la destruction de la faune marine et des dommages pour le système écologique de la mer.

Pour tenter de réduire les effets néfastes des hydrocarbures déversés en mer, nous avons effectué, dans un premier temps, la mesure de certains paramètres physico-chimiques qui nous renseigneront sur le degré de pollution du milieu étudié, à savoir l'eau du port d'Alger, puis nous avons réalisé une analyse qualitative de notre eau par couplage chromatographie / spectrométrie de masse

Et enfin, l'objectif principal de notre travail est d'étudier l'action dépolluante de deux dispersants, le premier étant de fabrication nationale et le second de fabrication canadienne, sur un mélange simulé. Puis de sélectionner le meilleur sur le plan économique et du point de vue rentabilité et de l'appliquer sur un échantillon prélevé au niveau du port d'Alger.

Première Partie

**POLLUTION MARINE
PAR
LES HYDROCARBURES**

I. Importance de la pollution par les hydrocarbures :

I.1. Les principales sources de pollution:

Les hydrocarbures peuvent pénétrer dans la mer et la polluer de diverses manières, souvent évitables.

Ces derniers peuvent provenir principalement des sources suivantes:

- Champs pétroliers situés sous la mer;
- Événements de mer tels qu'échouement, naufrage et abordage de pétroliers, qui transportent des cargaisons d'hydrocarbures ou de combustible;
- Pétroliers: Rejets des hydrocarbures dus aux méthodes de nettoyage des citernes et aux opérations de déballastage qui entraînent des pertes de brut de l'ordre de 1% de la cargaison [1], ce qui représente une pollution chronique énorme;
- Terminaux: Des fuites d'hydrocarbures peuvent se produire au cours des opérations de chargement, de déchargement et de mazoutage des navires et barges de tous types;
- Opérations de transfert d'hydrocarbures d'un navire-citerne à un autre;
- Sources terrestres: tels que les hydrocarbures pétroliers rejetés par les eaux usées urbaines dans le milieu marin qui représentent, selon une première estimation à l'échelle mondiale [2] 300 tonnes par an (environ 5% des apports totaux de toute origine);
- Retombées d'hydrocarbures de l'atmosphère.

I. 2. Effets de la pollution par les hydrocarbures:

Les déversements d'hydrocarbures peuvent avoir des conséquences graves pour les activités côtières et pour ceux qui utilisent les ressources de la mer ou qui en profitent.

Les principaux dommages sont liés à la présence d'une nappe plus au moins épaisse et imperméable à l'eau:

- Salissures des rives, aspects et odeurs désagréables.
- Risques d'inflammation.
- Obstruction des branchies de poissons et engluage des oiseaux.
- Agglutination des algues et du plancton rendus inutilisables.
- Création d'un film superficiel empêchant la dissolution d'oxygène dans les eaux.

II. Le pétrole Notions générales:

II.1. Ses constituants:

Le pétrole, désigné aussi sous les noms de pétrole brut ou de brut, est un mélange d'hydrocarbures. Il peut paraître surprenant à première vue que le pétrole soit constitué de milliers d'hydrocarbures; mais cela s'explique par le fait qu'il existe un nombre d'isomères d'autant plus élevé que le nombre de carbones par molécule est élevé [3].

La composition élémentaire des pétroles bruts se situe dans les limites ci-dessous [4]:

Carbone : 84 - 87 %

Hydrogène : 11 - 14 %

Soufre : 0 - 3 %

Azote : 0 - 1 %

Oxygène : 0 - 2 %

II.2 Les trois familles d'hydrocarbures représentatives de l'ensemble des pétroles bruts:

On classe les bruts selon la prédominance des hydrocarbures [3]

- a** - Paraffiniques légers: sont ceux qui renferment peu de cire et d'asphalte.
- b** - paraffiniques: sont ceux qui renferment beaucoup de cire et peu d'asphalte.
- c** - Asphaltiques: sont ceux qui renferment beaucoup d'asphalte (aromatiques lourds).
- d** - Aromatiques: qui renferment beaucoup d'aromatiques légers.

II.2.1 Les alcanes (paraffines):

De formule générale C_nH_{2n+2} leur point d'ébullition augmente avec le nombre de carbones constituant la molécule.

II.2.2 Les cyclanes (Naphènes):

Ce sont des composés à chaîne fermée, formant une série cyclique et dont la formule générale est C_nH_{2n}

D'une façon générale, ils ont des points d'ébullition et des densités un peu plus élevés que le terme aliphatique correspondant [5].

II.2.3 Les aromatiques:

Ils sont caractérisés par la présence dans leurs molécules d'un groupement cyclique de six atomes de carbones qui confère à la molécule une grande stabilité.

Leur composition répond à la formule générale C_nH_{2n-6} .

II. 3. Propriétés des hydrocarbures:

- Densité:

La densité des pétroles bruts et des produits pétroliers est généralement exprimée en degrés A.P.I. conformément à la formule suivante [6]:

$$^{\circ}\text{A.P.I} = 141,5/\text{densité} - 131,5$$

- Point d'ébullition et limites d'ébullition:

Les hydrocarbures s'évaporent d'autant plus vite que leur point d'ébullition initiale et leurs limites d'ébullition sont faibles.

- Viscosité:

C'est la résistance à l'écoulement et elle décroît avec l'augmentation de la température.

- Point d'écoulement:

C'est la température au dessous de laquelle l'hydrocarbure devient semi-solide et ne coule pas. Pour les pétroles bruts il varie de -35°C à $+40^{\circ}\text{C}$ [7].

- Point d'éclair:

C'est la température la plus basse, à laquelle il se forme au dessus de la nappe d'hydrocarbures suffisamment de vapeur pour créer un mélange inflammable.

- Solubilité:

Bien qu'elle soit beaucoup moins importante que l'évaporation, elle peut causer des effets toxiques importants sur la vie marine.

III. Phénomènes naturels agissant sur les hydrocarbures déversés:

Les hydrocarbures introduit dans le milieu marin subissent une série de transformations qui modifient leurs caractéristiques et leur comportement.

Ces modifications sont fonction des caractéristiques physico-chimiques ainsi que des conditions océanologiques.

Une bonne maîtrise de la manière dont ces phénomènes agissent sur la nature de l'hydrocarbure est primordiale pour lutter contre les déversements.

III.1 Etalement:

Au moment de leur déversement, les hydrocarbures s'étalent rapidement et forment une nappe sur la surface de la mer. Cet étalement est au début, influencé par le volume d'hydrocarbures déversés, puis les forces de tension intersuperficielles entre les hydrocarbures, l'air et l'eau ne tardent pas, à leur tour, à influencer sur l'étalement. Les hydrocarbures visqueux s'étalent plus lentement que ceux de faible viscosité.

Lorsqu'on est en présence d'eau calme, la nappe forme un cercle régulier et dont le diamètre est calculé à partir de l'équation empirique proposée par FAY [8]:

$$A = \pi \cdot R_{\max}^2 = 10^5 \cdot V^{0,25}$$

avec: R_{\max} (m): rayon maximum de la nappe.

V (m^3): volume du pétrole déversé.

A (m^2): Surface de la nappe.

Quant à l'épaisseur de la nappe, elle est déduite de l'équation suivante:

$$h = V/A$$

V et A étant les paramètres définis ci-dessus.

La vitesse d'étalement dépend des conditions hydrographiques à savoir les courants, le sens des marées et la vitesse du vent.

III.2 Evaporation:

Le taux d'hydrocarbures répandus dans la plupart des déversements de pétrole brut, qui représentent les composés se volatilisant à des températures inférieures à 270°C, éliminés par évaporation est de 25 à 30 % [9].

La vitesse et l'importance de l'évaporation dépendent en grande partie de la proportion et des fractions à faible point d'ébullition, contenues dans les hydrocarbures.

De l'évaporation, il en résulte l'accroissement de la densité et de la viscosité de tout résidu d'hydrocarbures.

III.3 Sédiments en suspension:

L'évaporation des composés volatils entraîne une augmentation de la densité des hydrocarbures restants, permettant ainsi une dispersion des hydrocarbures dans la colonne d'eau.

Le processus de disparition des hydrocarbures est d'autant plus important que ces derniers sont en interaction avec les sédiments en suspension.

III.4 Dissolution:

Les fractions les plus volatiles des pétroles bruts et des fuels légers de distillation sont les plus solubles.

Il est, cependant, très rare qu'un écoulement important d'hydrocarbures vers le bas soit dû à la dissolution.

Quant à la toxicité, les hydrocarbures légers dissous constituent un grand risque pour l'environnement.

III.5 Oxydation:

L'oxydation d'une nappe d'hydrocarbures favorise le taux de dissolution des hydrocarbures et produit des matières tensio-actives qui encouragent l'émulsification.

Les trois principaux mécanismes d'oxydation sont:

- La photo-oxydation.
- L'auto-oxydation
- L'oxydation microbienne.

III.6 Action biologique:

Les micro-organismes sont capables de transformer les hydrocarbures en alcools, en acides organiques plus solubles et en CO₂ et eau, par le biais de réactions de catalyse par enzymes.

On admet que la plupart des constituants du pétrole sont biodégradables. La vitesse de dégradation décroît comme suit [10]:

n-alcanes > iso-alcanes > cyclo-alcanes > aromatiques.

La température, les éléments nutritifs, notamment l'azote et le phosphore ainsi que la teneur en oxygène ont une influence sur la biodégradation.

III.7 Emulsification:

Les hydrocarbures peuvent constituer soit des émulsions micellaires huile-dans-eau, soit des émulsions eau-dans-huile.

a- Emulsion huile-dans-eau:

Les hydrocarbures légers se dispersent en gouttelettes si la mer est forte ou modérément forte. Ces gouttelettes demeurent en suspension dans l'eau ou remontent à la surface selon la différence de densité entre l'hydrocarbure et l'eau et la taille des gouttelettes.

b- Emulsion eau-dans-huile:(mousse au chocolat)

Créée facilement par les agents tensio-actifs que contiennent la plupart des pétroles bruts et des fuel-oils. Une émulsion eau-dans-huile peut se former en mer en quelques heures dans le cas d'hydrocarbures à faible viscosité. Elle prend, cependant, plusieurs jours dans le cas des hydrocarbures visqueux.

- Rôle de la viscosité et de la tension d'interface dans la formation et la stabilisation des émulsions inverses eau de mer-pétrole: [11]

Lorsque le pétrole brut est répandu en mer, il se produit fréquemment, dans les heures suivant le déversement, une émulsion inverse d'eau dans l'huile qui se stabilise progressivement avec le temps.

La mise en contact d'un pétrole brut avec de l'eau de mer se traduit par un abaissement important de la tension interfaciale (Fig.1) favorisant ainsi l'incorporation de gouttelettes d'eau dans la masse d'huile, sous l'effet d'une agitation.

Ceci est dû à la formation de molécules *tensio-actives* par oxydation photochimique de composés aromatiques du pétrole, en présence de la lumière et au pH de l'eau de mer.

Une fois formée, l'émulsion inverse se stabilise sous l'effet d'une augmentation de la viscosité interfaciale (Fig.2) que l'on peut attribuer à une agglomération et une concentration aux interfaces des composés de la fraction asphaltène du pétrole.

La formation et la stabilisation d'une émulsion d'eau de mer dans le pétrole est le résultat de la superposition de ces deux mécanismes indépendants.

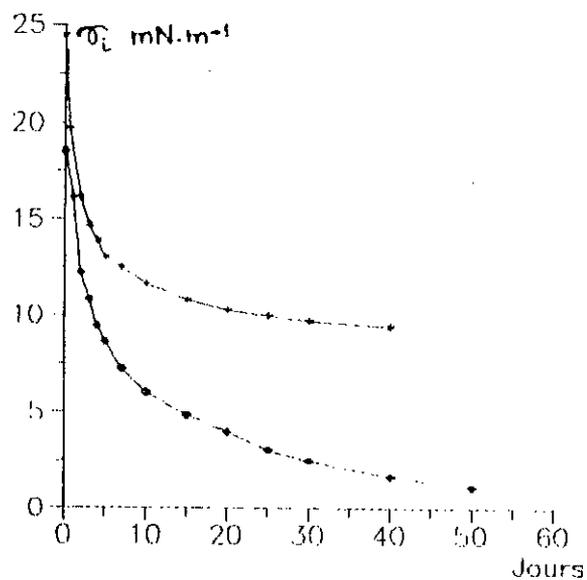


Fig 1: Variation de la tension interfaciale BAL 150/eau de mer reconstituée(*) et BAL 150/eau distillée(*) en fonction du temps

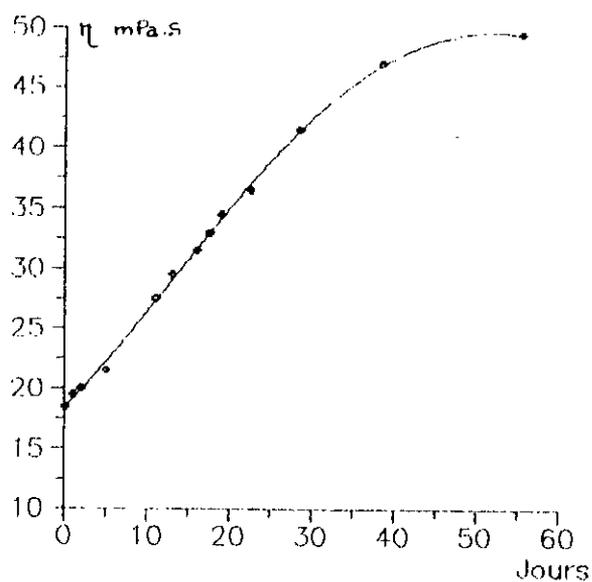


Fig 2: Variation de la viscosité à 20°C du BAL 150 exposé à l'air libre

IV Mesure des hydrocarbures:

Leur mesure est difficile, pour les raisons suivantes:

- Echantillonnage hasardeux, particulièrement quand l'eau n'est pas prélevée dans un réseau sous pression ou quand elle est très chargée en huiles.
- Existence de nombreuses méthodes standard ou normalisées avec leurs propres variantes opératoires dont certaines choisies pour l'application à une réglementation sont inadaptées au suivi des installations.
- Interférence de composés polaires lors des méthodes par infra-rouge ou de matières organiques diverses lors des méthodes par extraction et gravimétrie

IV.1 Pretraitements:

IV.1.a Extraction:

Ce procédé est basé sur la solubilité différentielle d'une même substance dans deux solvants non-miscibles.

Différentes familles d'hydrocarbures sont extraites par divers solvants parmi lesquels on citera:

- L'hexane et le n-pentane
- Le dichlorométhane
- Le tétrachlorure de carbone

Le choix du solvant nécessite la connaissance de ses propriétés thermodynamiques et cinétiques.

IV.1.b Concentration:

C'est une opération qui consiste à réduire le volume de l'extrait à environ 5ml.

Elle peut se faire soit à l'aide d'un évaporateur rotatif à 40°C sous pression réduite, soit sous jet d'air ou d'azote purifié à 30-40°C

IV.1.c Purification:

Réalisée par chromatographie en phase liquide afin d'éliminer les composés polaires, en particulier les lipides. L'adsorption est réalisée sur florisil.

Afin d'éviter les risques de contamination et de perte en extrait, on utilise un extracteur SOXHLET, dans lequel l'échantillon se trouve placé au sommet d'une colonne de florisil. Les vapeurs de solvant se condensent en tête de colonne et permettent l'extraction des matières lipidiques qui restent fixées sur le florisil. Les hydrocarbures sont entraînés dans le ballon récepteur [12].

IV.2 Méthodes analytiques:

IV.2.1 Méthodes par spectrophotométrie Infra-rouge:

Leur principe est d'extraire directement les hydrocarbures par un solvant, CCl₄ ou maintenant Fréon, d'opérer éventuellement une séparation des matières organiques qui auraient été co-extraites et de lire, par spectrophotométrie, les concentrations correspondant aux absorptions en des longueurs d'ondes remarquables [13].

3040	2960	2924	2857	Nombre d'onde
3.29	3.38	3.42	3.51	nm
CH	CH ₃	CH ₂	CH	Groupes
Aromatique		Aliphatiques		

Groupe CH :	2850 cm ⁻¹ ou 3.5 nm
Groupe CH ₂ :	2920 cm ⁻¹ ou 3.42 nm
Groupe CH ₃ :	2960 cm ⁻¹ ou 3.38 nm
Groupe CH aromatique:	3040 cm ⁻¹ ou 3.30 nm

IV.2.2 Méthodes de dosage avec l'ultra-violet:

Peu pratiquées en Europe, certaines sont néanmoins en développement et doivent être connues.

Il existe un risque de confusion entre deux techniques analytiques bien différentes.

- La fluorescence UV et l'absorption UV.

- **La méthode par fluorescence:** Mesure la lumière fluorescente réémise par les particules fluorescentes sous 90°.

Les hydrocarbures détectés peuvent être en solution ou en émulsion. Sont ainsi mesurés les hydrocarbures lourds ($C > 6$) présents dans les condensats de réchauffage, mais aussi des matières organiques.

Des automates permettent, suivant ce principe, le contrôle de condensats à des concentrations comprises entre 0.1 et 500 mg/l, hydrocarbures qui n'intègrent pas les fractions légères.

- **L'absorption UV à 254 nm:** Mesure au contraire les hydrocarbures légers, aliphatiques ou aromatiques de C_3 à C_6 à des concentrations entre 0.3 et 20 à 30 mg/l maximum. Les matières organiques dissoutes et les MES peuvent aussi interférer.

IV.2.3 Chromatographie en phase gazeuse (C.P.G):

C'est une méthode de séparation des composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition. [14].

Ce processus est basé sur le phénomène d'adsorption et 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 vecteur qui l'entraîne à travers cette dernière.

Les constituants du mélange sont inégalement retenus par la phase stationnaire dans la traversée de la colonne.

De ce phénomène de "rétention", il en résulte que les constituants du mélange injecté se déplacent plus lentement que le gaz vecteur et que leurs vitesses de déplacement sont en outre différentes. Ceci les conduit à sortir de la colonne les uns après les autres au sein de la phase mobile.

On obtient alors un chromatogramme qui permet d'effectuer une analyse aussi bien qualitative que quantitative.

a. L'analyse qualitative: Fondée sur la détermination du temps de rétention caractéristique de chaque corps et qui dépend considérablement de la température de la colonne.

b. L'analyse quantitative: Qui est basée sur le calcul de l'aire des pics, qui peut se faire par voie géométrique ou par intégration automatique.

Les hydrocarbures qui, outre leurs qualités de volatilisation et de détection facile, ne présentent pas d'adsorption parasite [15] constituent le meilleur terrain d'application de la C.P.G

A noter que seule la C.P.G a permis une analyse correcte des produits Pétroliers à cause de leur complexité.

IV.2.5 Couplage chromatographie | Spectrométrie de masse:

La Spectrométrie de masse occupe une place très importante dans l'identification des fractions chromatographiques et c'est l'unique technique qui est facilement couplée avec une colonne capillaire.

Ce couplage 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, par la suite, 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 donne un spectre caractéristique de la molécule initiale.

En comparant ce spectre à des spectres standards, on identifie le produit.

Malgré que la différenciation entre les isomères de même masse moléculaire est rarement possible, ce couplage permet des identifications beaucoup plus précises.

IV.2.5 Couplage chromatographie | Spectrophotométrie IR à transformée de Fourier:

Adaptée à la séparation et l'identification de composés peu volatiles ou thermosensibles, tels que les hydrocarbures polycycliques,

La mise au point des spectromètres Infra-rouge à "Transformée de Fourier" capables de tracer un spectre bien résolu par seconde, pour des quantités de substances inférieures à 100 mg a rendu ce couplage possible et réalisable. Il permet la détection sélective, grâce aux spectres Infra-rouges des différents composés élués en même temps.

Deuxième Partie

AGENTS DE SURFACE

I. Structure et propriétés:

I.1 Structure amphiphile:

Les produits ayant une affinité naturelle à l'eau tels que Les sucres, le glycérol, les glycols, etc... sont dits **hydrophiles**.

D'autres produits qui ne contiennent pas dans leur molécule de groupes hydrophiles tels que les carbures, les huiles, etc... sont dits **hydrophobes** ou **lipophiles**.

Quant aux produits dont la molécule est formée d'une partie hydrophile et d'une partie lipophile, ils sont dits **amphiphiles**. Ils sont représentés de la manière suivantes:



Mis en solution dans l'eau, ces produits se rassemblent aux interfaces, pour une raison de minimisation d'énergie, et s'orientent de manière à ce que la partie hydrophile de leur molécule soit dans l'eau et la partie hydrophobe à l'extérieur.

Pour une interface confondue avec la surface libre de la solution en contact avec l'air, ils forment un film superficiel de molécules orientées, qui diminue la tension superficielle d'où les noms donnés à ces produits **Agents de surface** ou **Produits tensio-actifs**.

I.2 Tension superficielle:

la tension superficielle est une énergie par unité de surface. Elle a pour origine la différence d'énergie d'une molécule, suivant qu'elle soit au sein de la phase liquide ou à la surface.

Une molécule en surface n'a pas l'environnement symétrique dont elle bénéficie au sein de la phase liquide. Son énergie est plus élevée à cause de la modification des forces de cohésion dans la région superficielle: d'où la nécessité de fournir de l'énergie pour augmenter la surface d'un liquide [16]. Si la tension superficielle a pour valeur σ , le travail effectué (dW) par la surface qui s'accroît d'une quantité (dA) serait:

$$dW = - \gamma dA = - dG$$

$$\gamma = \left(\frac{dG}{dA} \right)_{T,P}$$

Elle est exprimée en erg/cm² ou en dyne/cm.

1.2.1 Dispositifs expérimentaux pour mesurer les tensions superficielles et interfaciales:

Beaucoup de méthodes ont été proposées pour déterminer la tension superficielle, dans un large domaine de température. On se contentera de présenter certaines des méthodes qui sont les plus fréquemment utilisées afin d'obtenir des mesures précises.

1.2.1.1 Méthode de l'ascension capillaire:

C'est une des méthodes très souvent utilisées pour déterminer la tension superficielle, qui a été suggérée par SUGDEN [17]. Considérons un tube étroit ouvert aux deux extrémités, plongeant partiellement dans un liquide contenu dans un récipient. On obtient une dénivellation h qui est fonction du rayon du tube capillaire, de la tension superficielle γ du liquide ainsi que de la température; et on aura:

$$\gamma = 1/2 r. h. \rho . g$$

avec: r : rayon du capillaire

h : dénivellation

ρ : masse volumique du liquide

g : pesanteur

Les méthodes d'ascension capillaire sont probablement parmi les plus précises. cependant, ce ne sont pas nécessairement les plus simples à utiliser, et du fait de la complexité des instruments, des contaminations de la paroi peuvent se produire, dans les procédures de nettoyage et de chargement.

1.2.1.2 Méthode de pression maximale dans une bulle:

Consiste à déterminer la pression maximale que l'on peut appliquer à une bulle de gaz inerte pour qu'elle se forme lentement (une bulle par seconde) à l'extrémité d'un capillaire de rayon r immergé à une profondeur h dans le liquide étudié. La pression maximale appliquée est donnée par la relation:

$$P_{\max} = \frac{2 \cdot \gamma}{r} + g \cdot h \cdot (\rho - \rho_0)$$

h : Profondeur d'immersion.

r : Rayon du capillaire.

ρ : Masse volumique du liquide.

ρ_0 : Masse volumique du fluide ambiant

1.2.1.3 Méthode des gouttes tombantes:

Utilise l'idée de former des gouttes à l'extrémité d'un capillaire de rayon r et de les faire tomber dans un récipient jusqu'à ce que suffisamment de gouttes aient été recueillies pour pouvoir être pesées.

Connaissant le nombre de gouttes, on en déduit le volume ou le poids d'une goutte.

$$\gamma = \frac{\rho \cdot V \cdot g}{2 \cdot \pi \cdot r} = \frac{m \cdot g}{2 \cdot \pi \cdot r}$$

m : Masse de la goutte

r : Rayon du capillaire.

V : Volume de la goutte.

ρ : Masse volumique du liquide.

1.2.1.4 Méthode de l'arrachement de l'anneau, Tensiomètre de LECOMTE DU NOU-Y:

C'est une Méthode très populaire, consiste à utiliser le Tensiomètre de LECOMTE DU NOU-Y qui mesure la force nécessaire pour tirer un anneau (habituellement de 2 cm de diamètre constitué d'un fil ayant une section de 1/30 ou 1/60 de celle de l'anneau). Cela

étant réalisé au moyen d'une balance analytique telle que la balance de torsion. L'anneau est en général fait d'un fil de platine.

$$\gamma = \frac{m \cdot g}{4 \cdot \pi \cdot r}$$

m : Masse mesurée du liquide.

r : Rayon de l'anneau.

1.2.1.5 Méthode de la lame verticale:

Consiste à mesurer le poids du liquide soulevé, le long des deux faces, d'une lamelle rectangulaire (généralement en platine) dont le plan est maintenu vertical. Ce plan étant en contact par son bord inférieur avec la surface du liquide.

Pour une longueur de la lame égale à L, un poids de liquide soulevé sur les deux faces (mouillées de la même façon) égal à 2.p et si m est la masse utilisée pour équilibrer la balance, on aura:

$$m \cdot g = 2 \cdot p = 2 \cdot \gamma \cdot L$$

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:

$$\gamma = \frac{m \cdot g}{2 \cdot L}$$

Il existe d'autres méthodes de mesure de la tension superficielle telles que la Méthode de la goutte sessile qui s'applique aux liquides qui ne mouillent pas les parois et la Méthode de mesure des ondes superficielles qui est très intéressante dans la mesure des tensions superficielles très faibles

1.2.2 Influence des paramètres physico-chimiques sur la tension superficielle:

1.2.2.1 Influence de la température:

Lorsqu'on élève la température, le corps se dilate, les forces d'attraction mutuelles de ses molécules internes et celles des molécules superficielles diminuent. Ainsi, la tension superficielle décroît avec l'élévation de la température. Aux températures supérieures à la température normale d'ébullition d'un liquide donné, la tension superficielle est mesurée sous pression de vapeur saturante. La fonction est linéaire, pour de nombreuses substances, presque jusqu'à la température critique (à laquelle la tension superficielle s'annule à la suite de la disparition de la différence de comportement entre le liquide et la vapeur).

1.2.2.2 Influence de la viscosité:

Elle est donnée par la relation:

$$\gamma^{1/2} = \frac{\log(\log \eta) + 2,9}{I/P}$$

γ : Tension superficielle en dyne/cm.

η : viscosité en millipoises à la même température que γ

I : Constante

P : parachor

Les valeurs de I/P sont tablées.

1.2.2.3 Influence de la concentration:

L'évolution de la tension superficielle d'une solution très diluée d'agent de surface en fonction de la concentration est donnée par l'équation de GIBBS :

$$\Gamma = -\frac{1}{R.T} \frac{d\gamma}{d \ln C}$$

avec.

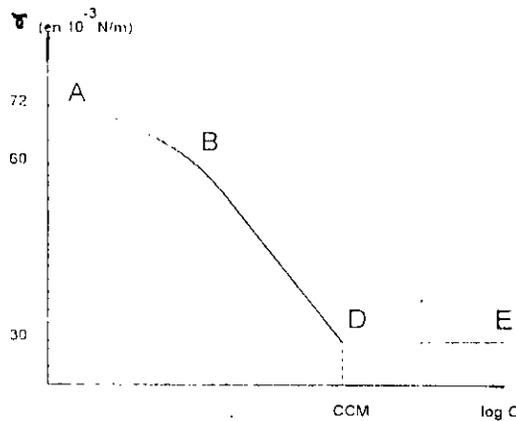
Γ : excès superficiel de l'agent de surface.

γ : Tension superficielle.

C : Concentration de la solution.

R : Constante molaire des gaz.

T : température thermodynamique.



Tension superficielle en fonction du logarithme
de la concentration

Lorsque l'adsorption superficielle devient notable et jusqu'à la saturation de la surface, la tension superficielle est une fonction linéaire décroissante du logarithme de la concentration (partie BD de la courbe).

1.2.2.4 Influence des sels:

Les tensions superficielles ou interfaciales sont diminuées par addition de sels [18]. Cependant, la forme de la courbe représentative en fonction de la concentration demeure à peu près la même. Ceci est dû au fait que les ions du sel dont la charge est de signe contraire à celle de l'espèce tensio-active abaissent la concentration critique de formation des micelles, ce qui correspond à une diminution de la répulsion entre ions tensio-actifs.

I.3 Concentration critique pour la formation des micelles (CCM):

C'est la concentration à partir de laquelle les molécules d'agents de surface, après avoir saturé les interfaces, commencent à se regrouper en micelles.

Elle dépend essentiellement de la nature du solvant (hydrocarbures ou eau) et de la longueur de la chaîne hydrocarbonée du tensio-actif [19]; elle est d'autant plus faible que la chaîne est longue et elle augmente avec le degré d'insaturation et de ramification. Pour la plupart des tensio-actifs, les valeurs de la CCM ont été mesurées et tabléées. Cette CCM est d'une importance notable, car les propriétés tensio-actives sont obtenues à partir de cette concentration.

II. classification des agents de surface:

Ils sont repartis en quatre grandes classes, selon le caractère ionique de leur *groupe hydrophile*:

II.1 Les agents de surface anionique:

Qui s'ionisent en solution aqueuse et donnent naissance à un anion organique tensio-actif et à un cation de faible masse moléculaire: ion alcalin, ion ammonium, etc...

Cette classe comporte: les sulfonates, les sulfates, Les carboxylates et savon et les phosphates et phosphonates.

II.2 Les agents de surface non-ioniques:

Qui ne s'ionisent pas ou peu en solution aqueuse.

Exemples:

- Alcool stearylique ethoxylé: $C_{18}H_{37}(O-CH_2-CH_2)_n-OH$

- Alcool stearique ethoxylé: $C_{17}H_{35}(O-CH_2-CH_2)_n-OH$

II.3 Les agents de surfaces cationiques:

Qui s'ionisent en solution aqueuse en donnant naissance à un cation organique tensio-actif et à un anion de faible masse moléculaire, minéral ou organique.

Ils comprennent les sels d'amines grasses et d'ammonium quaternaires. Ils ont la particularité de s'adsorber sur les surfaces chargées négativement, normalement hydrophiles pour les rendre lipophiles.

II.4 Agents de surfaces amphotères:

Qui s'ionisent en solution aqueuse en donnant naissance, selon le PH de la solution, à un cation ou à un anion organique tensio-actif. Dans cette classe on retrouve les alkylaminoacides et les alkylbétaines.

III. Application industrielles et domestiques des agents de surfaces:

Les agents tensio-actifs sont utilisés dans de nombreuses activités industrielles et domestiques où ils sont:

- Soit des matières premières de base pour la formulation de spécialités à usage ménager: produit d'entretien, détergents pour le linge etc...
- Soit des produits auxiliaires industriels facilitant certaines opérations de fabrication: agents de flottation des minerais, auxiliaires textiles etc...

Les agents de surface sont utilisés dans, pratiquement, toutes les industries qu'il s'agisse de l'industrie agro-alimentaire ou de la métallurgie, de la pharmacie ou des travaux publics.

Dans l'industrie pétrolière, ils sont utilisés comme mouillants dispersants et anti-corrosifs dans les liquides de forage et dans la récupération tertiaire assistée des pétroles ou ils abaissent la tension interfaciale pétrole-eau à moins de 10^{-3} dynes/cm [20].

IV. Biodégradabilité des agents tensio-actifs:

IV.1 Définition:

La biodégradation est la dégradation moléculaire d'une matière organique en milieu généralement aqueux, résultant des actions complexes d'organismes vivants [21].

La Biodégradabilité est l'aptitude d'une matière organique à subir la biodégradation.

La biodégradation atteint la molécule en bout de chaîne, qui est raccourcie progressivement par oxydation. Ce noyau est ensuite ouvert, puis détruit [22].

IV.2 Facteurs influençant la Biodégradabilité:

- Structure moléculaire du produit: Citons par exemple, le cas des alkyl-benzene sulfonate de type (A.B.S) à chaîne ramifiée difficilement biodégradables (totalement dégradés au bout de deux cents jours) et le cas des alkyl benzène sulfonate à chaîne linéaire de type (L.A.S) qui sont totalement dégradés au bout de quelques jours.

- Nombre et nature des micro-organismes présents dans le milieu.

- Concentration du produit à dégrader (quand elle est élevée, il ya inhibition des micro-organismes).

- Conditions du milieu: Température: 20 - 26°C

$$\text{pH} = 7-8$$

V. Les systèmes dispersés: Cas particulier des émulsions

Une dispersion est un mélange hétérogène mais intime de deux ou plusieurs phases non miscibles, qu'elles soient liquides, solides ou gazeuses.

Lorsque l'une des trois phases est de *l'eau*, on dit que la dispersion est aqueuse.

V.1 définition:

L'émulsion est une suspension de particules liquides au sein d'une autre phase liquide non miscible.

On classe les émulsions en deux types:

- Emulsion huile-dans-eau où la phase dispersée est de l'eau.

- Emulsion eau-dans-huile où la phase dispersée est de l'huile.

V.2 Notion de HLB (Balance lipophile hydrophile):

Lors de la formation d'une émulsion, le tensio-actif se met à l'interface eau-huile. La chaîne hydrophobe est orientée vers l'huile et le groupement hydrophiles est orienté vers l'eau.

La H.L.B est une échelle mesurant la force relative de la partie hydrophile et lipophile et c'est un nombre empirique qui donne une valeur aux groupements composant le tensio-actif.

Ainsi, une faible valeur de la H.L.B (3-6) donnera une émulsion eau-dans-huile une valeur élevée (8-18) de cette dernière donnera une émulsion huile-dans-eau.

V.3 Les dispersants:

Ce sont des agents chimiques qui modifient le comportement physique des hydrocarbures à la surface de l'eau.

Ils sont composés d'un mélange de tensio-actifs dissous dans un solvant qui en favorisent la pénétration dans les hydrocarbures.

On distingue deux types de dispersants:

- Les dispersants type classiques qui consistent en un solvant aqueux ou d'hydrocarbure; contiennent un mélange d'émulseurs et sont appliqués à l'état pur.
- Les dispersants concentrés sont constitués d'un mélange d'émulseurs, de solvants et d'agents mouillants.

Ils sont appliqués à l'état pur à partir *d'aéronefs* et dilués à partir de *navires de surface*.

- Considérations liées à l'application des dispersants au milieu marin:

Lors de la détermination du système d'application le mieux adapté, trois Considérations majeures doivent être prises en ligne de compte, à savoir le temps, le coût et l'environnement au lieu des opérations.

L'environnement dans lequel se déroulent les opérations est constitué de phénomènes physiques susceptibles de restreindre le mouvement des navires, tels que les vents, l'état de la mer et la topographie des lieux. Il est nécessaire d'intervenir dès qu'un déversement d'hydrocarbures se produit, soit avant que le processus d'altération ne s'amorce. L'utilisation de dispersants pourrait autrement être inefficace.

Troisième Partie

ETUDE EXPERIMENTALE

I. Port d'Alger:

I.1 Présentation:

L'ensemble portuaire est situé à l'ouest de la baie d'Alger. Il comprend une importante zone industrielle et commerciale et une zone de pêche et de plaisance.

I.2 Infrastructure:

I.2.1 Accès: L'accès au port se fait en deux passes:

- Passe Nord: 176 mètres de longueur et 22 mètres de profondeur.
- Passe Sud: 240 mètres de longueur et 16 mètres de profondeur.

Le plan d'eau abrité, constitué de trois bassins, totalise une superficie de 184 hectares.

- Bassin du vieux port: 74 ha avec des profondeurs variant de 7 à 20 mètres.
- Bassin de l'Agha: 35 ha avec des profondeurs variant de 6.5 à 15 mètres.
- Bassin de Mustapha: Couvre une superficie de 75 ha, avec des profondeurs variant de 7 à 11 mètres.

Il n'y a pratiquement pas de marée dans le port d'Alger (marée astronomique maximum : 8 centimètres). Le niveau de la mer varie avec la direction des vents et la différence des niveaux extrêmes atteint près d'un mètre.

I.2.2 Les quais:

La longueur totale du linéaire du quai du port d'Alger est de 9734 mètres et est affectée comme suit:

- Le mole de pêche situé dans le vieux port:
C'est un ensemble de quatre quais d'une longueur totale de 577 mètres
- Station de remorquage installée au quai N° 12.
- Répartition navale à flot:

Quatre quais d'une longueur de 681 mètres, sont affectés à cette activité.

- Soutage et stationnement de barges: Le mole de Guelma réservé au stockage du fuel et au soutage des navires à une longueur de 650 mètres et fondé à moins de 9 mètres.
- Port pétrolier: Situé dans la partie sud, au quai N° 37 avec un linéaire de 606 mètres.

Le linéaire de quai affecté aux marchandises diverses et au trafic spécialisé hors hydrocarbures est de 7174 mètres fondé entre 6.5 et 11 mètres.

1.3 Données météorologiques et océanographiques du port d'Alger:

diverses études ont montré que les conditions météorologiques et océanographiques exercent une grande influence sur l'évaporation la dispersion et la dissolution des hydrocarbures déversés en mer.

1.3.1. Données météorologiques:

- Température: la température de surface est influencée par les échanges thermiques entre l'eau et l'atmosphère. la variation annuelle peut atteindre 8 à 9°C sur les côtes algériennes.
- Vents: Ils ont une action importante sur le déplacement des nappes d'hydrocarbures et des aérosols formés par les hydrocarbures évaporés.

L'office national de météorologie de DAR-EL-BEIDA et L'U.S.Naval weather service affirment que:

- En hiver, les vents fréquents proviennent des secteurs ouest à nord-ouest avec une prédominance nord-ouest.
- En été, les vents prédominants proviennent des secteurs nord-est à est.

L'emplacement et la configuration du port d'Alger font que, les vents arrivant du secteur nord à nord est soient les plus vulnérables, et ont des vitesses qui dépassent 11 m/s.

1.3.2. Données océanographiques:

- Les houles: Seules les houles provenant d'un secteur s'étendant du nord à nord-est peuvent parvenir aux abords des ouvrages des ports dans les conditions à peu près directes et avec une intensité suffisante.
- 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 à 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.

II. Echantillonnage et prélèvement:

C'est une opération qui conditionne les résultats analytiques et l'interprétation qui en sera donnée.

Globalement, il est nécessaire de procéder à un choix judicieux des points de prélèvement et d'utiliser le matériel convenable.

De toute façon, les résultats de l'analyse ne sont exploitables que si le prélèvement a un caractère représentatif.

Signalons que le prélèvement que nous avons effectué n'est qu'instantané. Il reflète la composition de l'eau du port d'Alger à un instant donné, qui en réalité, évolue dans le temps, vis à vis de la pollution. Le prélèvement a été effectué à l'aide d'une embarcation mise à notre disposition par la capitainerie.

II.1 Conditionnement:

Les bouteilles utilisées sont en verre, rigoureusement lavées au détergent puis à l'acide sulfochromique et rincées à l'eau distillée puis séchées.

L'usage de flacons en matières plastiques pour effectuer le prélèvement d'une eau de mer souillée par des hydrocarbures n'est pas préconisé. Ceci est dû au fait qu'ils peuvent présenter une certaine adsorption vis à vis de ces derniers.

II.2 Conservation:

Nos échantillons ont été transportés au laboratoire dans une glacière et conservés ensuite à une température inférieure à 4°C.

Pour de plus amples informations concernant le choix des récipients à utiliser, le volume minimum à prélever en fonction du type d'analyse et les dispositions à prendre pour la conservation des prélèvements, se référer au tableau suivant: [23].

Caractéristique ou élément analyse	Recipient	Conservateur à utiliser	Volume minimum à prelever (ml)	T° de conservation (°C)	Effectuer la mesure avant
Hydrocarbures	V	Tetrachlorure de carbone (1 ml/l)	1000	4	6 jours (obsc)
Turbidité	P ou V	-----	100	4	24 h (obsc)
pH	Vb	Mesure insitu de préférence	-----	4	24 h (obsc)
DCO	P ou V	Acide sulfurique qsp pH <2	100	4	6 jours (obsc)
DBO	P ou V	-----	1000	4	24 h
Matières en suspension	P ou V	-----	1000	4	6 h (obsc)
oxygène dissous	Vb	mesure insitu de préférence	300	4	24 h (obsc)

P : Polyéthylène

V : Verre

Vb : Verre borosilicate

Obsc : Obscurité

Fiche de prélèvement:

Date	Début de prélèvement	Fin de prélèvement	Conservateur utilisé	Analyses demandées
10/04/96	10 h 10 mn	10 h 40 mn	CCl ₄ (1 ml/l)	mesures des paramètres Physico-chimiques

Site de prélèvement	Observations
Quai N° 29 (Cf. Annexe -2-)	- Temps partiellement nuageux - Direction du vent: Nord-ouest - Vitesse du vent: Faible - Température de surface: 18°C

III. Mesures des paramètres physico-chimiques:

Par souci d'évaluer le degré de pollution des eaux du port d'Alger, nous avons procédé à la mesure des paramètres suivants:

- La température de surface et l'oxygène dissous sont mesurés insitu.
- Le PH, la demande biochimique en oxygène, les chlorures, la demande chimique en oxygène, la turbidité et les matières en suspension sont mesurés au laboratoire central de l'EPEAL d'Alger.

III.1 Mesure de la température de surface:

La température joue un rôle dans la solubilité des sels et surtout des gaz, dans la détermination du PH et dans le développement de la faune et de la flore marine.

La mesure a été effectuée insitu, à l'aide d'un Thermomètre de laboratoire.

La valeur de la température obtenue est de 18°C.

Notons que cette valeur dépend essentiellement des conditions météorologiques et des rejets d'eaux usées dans le bassin.

III.2 Mesure de l'oxygène dissous:

L'oxygène dissous est un paramètre qui gouverne la plupart des processus biologiques des systèmes aquatiques.

Sa teneur dans l'eau est conditionnée par les mécanismes d'échange entre l'atmosphère et la couche superficielle d'une part et par des processus chimiques et biologiques d'autre part.

La mesure a été faite insitu avec un oxymètre à pile portable de type OXI911, préalablement étalonné.

La teneur en oxygène dissous de notre eau est de: 4.8 mg/l

La solubilité de l'oxygène dissous dans l'eau pure à la pression atmosphérique à savoir 760 mm Hg et pour une température de 18°C est de 9.5 mg/l (voir tableau en Annexe 3: Solubilité de l'oxygène dans l'eau: d'après WHIPPLE et WHIPPLE, 1991, loc.cit).

Cette faible teneur en oxygène dissous obtenue pour l'eau du port d'Alger pourrait être expliquée par le fait que le jour du prélèvement n'a pas été précédé de pluies ou de vents assez forts pour provoquer une agitation naturelle et par conséquent intensifier l'échange gazeux entre l'atmosphère et l'eau. Notons aussi la fine couche d'hydrocarbures recouvrant la surface de l'eau diminue les échanges entre l'atmosphère et la couche superficielle de l'eau. Lorsque l'activité biologique et la température augmentent, on enregistre une diminution de la teneur en oxygène dissous.

Des teneurs inférieures à 3 mg/l mettent sérieusement en danger la vie marine.

III.3 Mesure du pH:

Le pH est un paramètre qui nous renseigne sur l'acidité ou la basicité du milieu étudié.

La mesure a été effectuée en utilisant la méthode électrochimique avec électrode en verre, à l'aide d'un Ph-mètre digital 672 Titroprocessor, préalablement étalonné.

La valeur du PH obtenue est de: 8.0

Le PH de l'eau de mer est voisin de 8.2. Cette légère variation pourrait être occasionnée par les rejets industriels et les apports d'eaux continentales.

Les variations de PH ont une influence sur l'activité des micro-organismes intervenant dans les processus de biodégradation.

III.4 Mesure de la turbidité:

En général, la turbidité de l'eau est causée par des particules de matières inorganiques (particules de glaises et d'argile). L'évaluation de l'abondance de ces

matières mesure le degré de turbidité d'une eau qui est fonction de la concentration, de la taille, de la forme et des coefficients de réflexion ou de réfraction des particules en suspension.

Elle a été mesurée à l'aide d'un turbidimètre modèle 2100A turbidimètre (HACH) calibré avec des étalons avant son utilisation.

La valeur de la turbidité obtenue, exprimée en unité nephelométrique est de 20.0 NTU.

III.5 Détermination des matières en suspension: [24]

La détermination des matières en suspension peut s'effectuer par les méthodes suivantes:

- Une méthode par filtration, sur un disque en fibre de verre.
- Une méthode par filtration, sur couche d'amiante.
- Une méthode par centrifugation.

III.5.1 Domaine d'application:

La méthode par centrifugation est réservée aux cas où les méthodes par filtration ne sont pas applicables par suite du colmatage des filtres: Si la durée de filtration doit être supérieure à 1 heure environ, l'utilisation de la méthode par centrifugation est recommandée.

Par ailleurs, il convient que les filtres obtenus au cours de l'utilisation de l'une ou l'autre des deux méthodes par filtration soient limpides.

III.5.2 Echantillon:

La détermination doit être le plus tôt possible, après le prélèvement de l'échantillon. L'échantillon soumis à l'essai doit, si nécessaire, avoir été débarrassé des matières grossières par passage sur un tamis.

III.5.3 Méthode par filtration sur disque filtrant en fibre de verre:

III.5.3.1 Principe:

Séparation des matières en suspension par filtration sur disque filtrant en fibre de verre. Séchage à 105°C et pesée.

III.5.3.2 Appareillage:

Matériel courant de laboratoire et notamment:

- Equipement de filtration sous vide ou sous pression (1 à 2 bars).
- Disques filtrants en fibres de verre.

III.5.3.3 Mode opératoire:

Laver un disque filtrant, placé sur l'équipement de filtration, à l'aide d'eau distillée. Le sécher à $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ jusqu'à masse constante, laisser refroidir en dessiccateur et peser à 0.1 mg près.

Placer le filtre dans l'équipement de filtration et mettre en marche le dispositif d'aspiration ou de pression. Verser progressivement l'échantillon sur le filtre jusqu'à ce que le récipient soit vidé.

Le volume filtré doit:

- Etre d'au moins 100 ml
- Permettre d'obtenir une masse de matières retenue au moins égale à 1 mg/cm^2 de surface filtrante.

Rincer le récipient ayant contenu l'échantillon avec 100 ml environ d'eau distillée et faire passer les eaux de lavage sur le filtre.

Laisser essorer et sécher le filtre à $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$, laisser refroidir en dessiccateur et peser à 0.1 mg près si le résidu est inférieur à 20 mg, ou à 0.5 mg près si le résidu est supérieur à 20 mg.

III.5.4 Expression des résultats:

Le taux de matières en suspension, exprimé en mg/l est donné par l'expression:

$$(M_1 - M_0) * 1000 / V$$

Avec:

V : Le volume, en ml, d'échantillon mis en jeu

M₀ : La masse, en mg, du disque filtrant avant utilisation.

M₁ : La masse, en mg, du disque filtrant après utilisation.

Le taux de matières en suspension obtenu dans notre échantillon est de: 76.4 mg/l

Nous avons opéré sur un volume de 250 ml.

Ces matières en suspension existant dans les eaux portuaires proviennent généralement des marées qui les accumulent au niveau des quais, des apports fluviaux et en particulier des rejets issus de l'activité humaine.

Notons que les matières en suspension réduisent la transparence de l'eau. Ceci a pour conséquence d'empêcher la lumière de pénétrer et de diminuer l'activité photosynthétique.

Cette teneur en particules en suspension pourrait aussi justifier, en partie, la faible teneur en oxygène dissous obtenue au niveau du port d'Alger.

III.6 Mesure de la demande biochimique en oxygène (DBO₅):

III.6.1 Définition:

La DBO₅ représente la quantité d'oxygène exprimée en mg d'O₂/l consommée dans les conditions de l'essai par les micro-organismes aérobies de la dégradation de la matière organique présente dans l'échantillon.

III.6.2 Principe:

La DBO₅ vise à reconstituer les phénomènes de dégradation qui ont eu lieu dans le milieu marin.

Elle est déterminée à l'aide d'un respiromètre. Les flacons contenant les échantillons sont mis en incubation pendant 5 jours à une température de 20°C.

III.6.3 Mode opératoire:

L'échantillon d'eau dans une enceinte thermostatée est mis en incubation en présence d'air.

Au fur et à mesure que l'oxygène consommé par les micro-organismes et que l'anhydride carbonique formé est piégé par l'hydroxyde de potassium, la pression en oxygène dans la phase gazeuse diminue et elle 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 et pendant l'incubation.

III.6.4 Expression des résultats:

$$DBO_5 \text{ (mg/l d'O}_2\text{)} = Hg.F$$

où: F = Facteur multiplicatif correspondant au volume d'échantillon analysé

Hg = Hauteur du mercure, lue sur le manomètre.

III.6.5 Résultat expérimental:

Lors de la mesure, nous avons opéré sur deux échantillons:

Echantillon 1: V = 157 ml F = 1

Echantillon 2: V = 244 ml F = 0.5

La valeur de la DBO₅ obtenue est de 170 mg d'O₂/l

III.7 Dosage des chlorures:

- Réactifs:
- Solution de nitrates d'argent 0.01 N
 - Solution de chlorures à 71 mg/l
 - Indicateur coloré K₂Cr₂O₄ à 10%

Mode opératoire:

Prendre 5 ml d'eau à analyser, ajouter 2 gouttes de $K_2Cr_2O_4$ (Coloration jaunâtre) puis titrer avec $AgNO_3$ 0.01 N jusqu'à coloration brunâtre.

Expression des résultats:

$$\text{Taux de } Cl^- \text{ (mg/l)} = \frac{V_{AgNO_3} \cdot N_{AgNO_3} \cdot M_{Cl^-} \cdot F \cdot 1000}{PE}$$

Avec:

V_{AgNO_3} : Volume d' $AgNO_3$ nécessaire au dosage de

L'échantillon.

N_{AgNO_3} : Normalité de $AgNO_3$

M_{Cl^-} : Masse des Chlorures

F : Facteur de correction du titre d' $AgNO_3$

PE : Prise d'essai = 5 ml

Taux de Cl^- (mg/l) = $V_{AgNO_3} \cdot 71 \cdot F$

Détermination de F :

- Prendre 5 ml de la solution mère à 71 mg/l
- Ajouter 2 gouttes d'indicateur coloré
- Doser avec $AgNO_3$ 0.01 N jusqu'au virage

$F = 1 / (V_{AgNO_3})$; V_{AgNO_3} étant le volume d' $AgNO_3$ nécessaire au dosage.

Résultat expérimental:

$$F = 0.91$$

$$\text{Taux de } Cl^- = 17.6 \text{ g/l}$$

III.8 Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO):

III.8.1 Méthode par le dichromate de potassium:

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 le sulfate de fer et d'ammonium.

Réactifs:

- Sulfate de mercure cristallisé : 0.58 g
 - Solution de sulfate de fer et d'ammonium 0.25 N
 - Sulfate de fer et d'ammonium : 98g
 - Acide sulfurique (d=1.84) : 20 ml
 - eau distillée : 1000 ml
- Le titre de cette solution doit être vérifié tous les jours

- Solution de dichromate de potassium 0.25 N
 - Dichromate de potassium (Séché pendant 2 heures à 110°C): 12.2588g
 - Eau distillée : 1000 ml
- Solution de ferroïne:
 - 1-10 phenanthroline : 1.485g
 - Sulfate de fer : 0.695g
 - Eau distillée : 100ml

Vérification du titre de la solution de sulfate de fer et d'ammonium:

Dans un bêcher, mettre 10 ml de solution de dichromate de potassium 0.25 N et compléter à 150 ml par de l'eau distillée. Ajouter 30 ml d'acide mélangé ($H_2SO_4 + Ag_2SO_4$). Ajouter quelques gouttes de solution de ferroïne, puis doser avec le sulfate de fer et d'ammonium.

$$T = \frac{ml \text{ } K_2Cr_2O_7 \cdot 0.25}{ml \text{ } Fe(NH_4)_2(SO_4)_2}$$

-Mode opératoire: Prendre 20ml d'échantillon débarrassé de matières décantables. Ajouter 10ml de $K_2Cr_2O_7$ puis une pincée de $HgSO_4$ (0.55g). Ajouter 30ml (d' H_2SO_4 avec Ag_2SO_4).

Le mélange $H_2SO_4 + Ag_2SO_4$ est préparé en mélangeant :

10 g de Ag_2SO_4 , 35 ml d'eau distillée et 965 ml d' H_2SO_4 .

Laisser refroidir dans un bain de glace ou à défaut dans de l'eau, ensuite chauffer pendant 2 heures à une température de 170°C. Laisser refroidir, puis compléter à 150 ml avec de l'eau distillée dans un bêcher.

Doser avec le $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2$ en utilisant la ferroïne

- Expression des résultats:

La DCO exprimée en mg d' O_2 /l est donnée par:

$$DCO = \frac{8000(V_0 - V_1) \cdot T}{V}$$

Avec:

V_0 : Volume de sulfate de fer et d'ammonium nécessaire à l'essai à blanc (ml)

V_1 : Volume de sulfate de fer et d'ammonium nécessaire au dosage (ml)

V : Volume de prise d'essai

T : Titre de la solution de sulfate de fer et d'ammonium.

cependant, cette Méthode n'est applicable que pour les eaux dont la teneur en chlorures est faible. C'est pour cela que nous avons opté pour la Méthode des ajouts dosés.

III.8.2 Méthode des ajouts dosés: [25]

Principe: La Méthode consiste à ajouter à L'échantillon à doser *chargé en chlorures*, une quantité connue de matières organiques de façon à amener la valeur de la DCO totale à une valeur s'approchant au plus près de 800 mg/l d' O_2 .

La valeur de la DCO cherchée sera donnée par la différence $DCO_{\text{totale}} - DCO_{\text{ajoutée}}$.

Cette Méthode est particulièrement destinée aux effluents de faible DCO organique (< 800 mg/l), et chargés en chlorures.

- Réactifs:

- a. Les Réactifs sont les mêmes que ceux utilisés pour la Méthode par le dichromate de potassium.
- b. Phtalate acide de potassium de qualité R.P

- Mode opératoire:

1. mesurer la DCO de L'échantillon selon la Méthode par le dichromate de potassium (notamment en respectant les doses de sulfate mercurique préconisées en fonction de la concentration en ions chlorures).

Remarque:

La qualité de sulfate de mercure à utiliser est donnée par la relation:

$$m_{HgSO_4} = \frac{C_{Cl} \cdot PE}{1000} \cdot 20$$

Avec:

PE : Prise d'essai (en ml) = 40 ml

20 : Facteur multiplicatif

C_{Cl} : Taux de chlorures contenus dans notre échantillon (mg/l)

2. En fonction du résultat obtenu avec la Méthode par le dichromate de potassium, déterminer approximativement l'ajout à effectuer pour obtenir une DCO totale mesurée de 800 ± 50 mg/l.

3. Ajouts dosés:

- a. Préparer une solution-mère de phtalate acide de potassium (KHP): Dissoudre 4.2549 g de KHP dans 1000 ml d'eau distillée.
- b. Effectuer une prise d'essai de 40 ml d'échantillon à doser et compléter à 50 ml, comme suit:

Ajout dosé en mg/l DCO	Prise d'essai échantillon (ml)	Volume solution-mère KHP (ml)	Volume eau distillée (ml)
100	40	1	9
200	40	2	8
300	40	3	7
400	40	4	6
500	40	5	5
600	40	6	4
700	40	7	3
800	40	8	2

c. Appliquer la Méthode par le dichromate de potassium (y compris l'ajout de sulfate de mercure).

d. La valeur de DCO par ajouts dosés en mg/l d'O₂ est donnée par la formule:

$$DCO = \left[\frac{8000 \cdot (V_0 - V_1)}{50} \cdot T - Ajout\ dosé \right] \cdot \frac{5}{4}$$

Avec:

V₀ : Volume de sulfate de fer et d'ammonium nécessaire à l'essai à blanc (ml)

V₁ : Volume de sulfate de fer et d'ammonium nécessaire au dosage (ml)

T : Titre de la solution de sulfate de fer et d'ammonium (sel de Mohr)

- Résultat expérimental:

La valeur de la DCO obtenue est de 287.35 mg d'O₂/l.

En faisant le rapport DBO₅/DCO, on trouve une valeur de: 0,59 qui est largement inférieure à 1, ce qui explique que notre échantillon n'est pas biodégradable.

Cet apport de matières non biodégradables est, sans doute dû aux rejets industriels et aux égouts de la ville d'Alger.

III.9 Tableau récapitulatif:

Paramètres analysés	Valeur obtenue
Température	18
Oxygène dissous (mg/l)	4.8
PH	8.0
Matières en suspension (mg/l)	76.4
Turbidité (NTU)	20.0
DBO ₅ (mg d'O ₂ /l)	170
DCO (mg d'O ₂ /l)	287.35

IV. Analyse qualitative par couplage Chromatographie / spectrométrie de masse:

Nous procéderons à l'identification de quelques hydrocarbures contenus dans notre échantillon.

Avant d'introduire L'échantillon dans la colonne de chromatographie, il serait nécessaire d'effectuer une extraction de la phase organique, suivie d'une concentration.

IV.1 Principe:

L'échantillon est introduit à l'aide d'une micro-seringue dans la colonne, le long de laquelle, les produits après avoir été vaporisés, migrent avec un gaz neutre à des vitesses différentes.

Le détecteur de chromatographie est, dans notre cas, la source ionisante. Les effluents pénètrent dans le spectromètre sans discontinuité, et à chaque pic chromatographique, on associe un ou plusieurs spetres réalisant une "fragmentographie" des substances éluées de la colonne.

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

IV.2 Extraction:

L'extraction est faite avec le tétrachlorure de carbone car la majorité des hydrocarbures sont extractibles par ce solvant et le rendement est élevé pour divers types d'hydrocarbures (proche de 100%).

On verse 1 litre d'échantillon dans une ampoule à décanter, on ajoute à ce dernier 50 ml de tétrachlorure de carbone et on agite vigoureusement le mélange pendant 15 minutes.

On laisse décanter 10 minutes et on soutire la phase organique.

IV.3 Concentration:

On concentre l'extrait recueilli à 5 ml environ. Cette opération doit être menée avec une grande délicatesse, afin d'éviter tout risque de perte d'hydrocarbures et en particulier ceux à bas point d'ébullition.

La concentration est faite à l'aide d'un évaporateur rotatif à 40°C sous pression réduite.

IV.4 Mode opératoire:

Echantillon:

Volume introduit : 0.4 μ L

Moyen d'introduction : Injection SPIS

Colonne:

Capillaire de 25 cm de longueur et 0.2 mm de diamètre intérieur.

Phase stationnaire: non polaire de type OV1

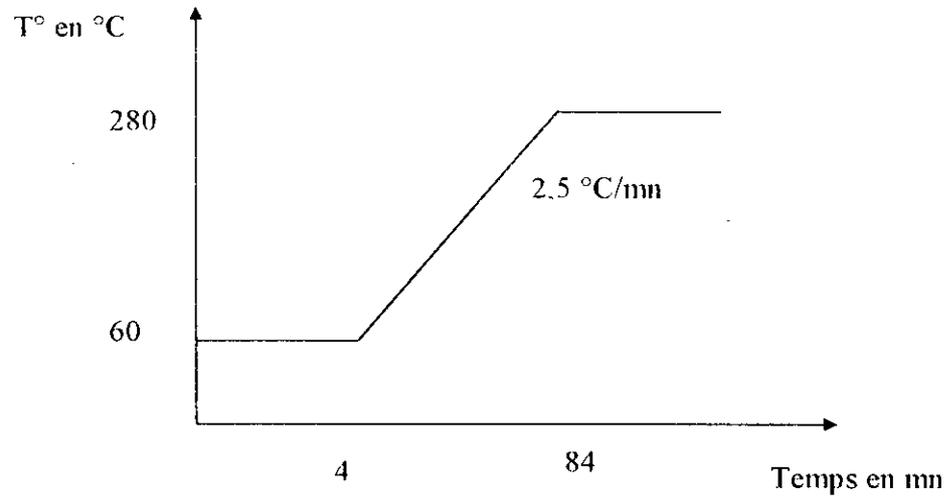
Détecteur : Spectromètre.

Injecteur: T° = 300°C

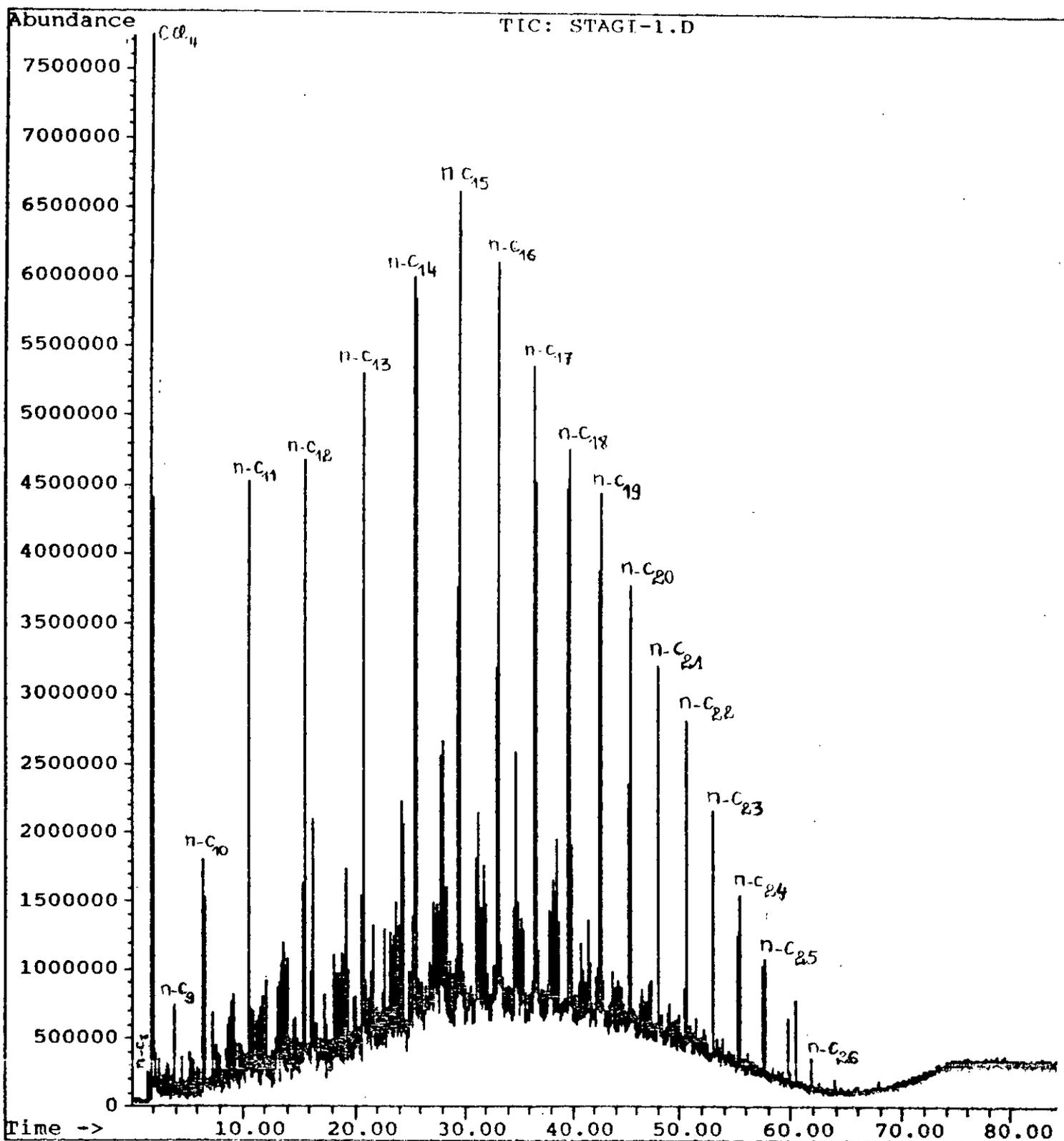
Four: Programmation de la température

- La température est de 60°C pendant 4 mn.
- La vitesse de montée en température est de $2.5^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ jusqu'à 280°C .

La programmation de la température pourrait être schématisée comme suit:



File: D:\CHEMPC\DATA\STAGI-1.D
Operator:
Date Acquired: 20 Apr 96 3:44 pm
Method File Name: DEFAULT.M
Sample Name:
Misc Info:
Bottle Number: 1



IV.5 Analyse:

A partir de l'analyse que nous avons effectuée, nous n'avons pu déterminer que certains des composés présents dans notre échantillon. L'identification de tous les composés contenus dans l'échantillon nous est pratiquement impossible. Ceci est dû au fait que l'opération nécessite un travail et surtout un temps énormes. Une seconde contrainte réside dans le fait que l'appareil de mesure appartenant au centre de recherche et de développement de la SONATRACH soit très sollicité.

Cependant, on a pu visualiser sur l'écran de l'ordinateur couplé au système d'analyse certains hydrocarbures appartenant aux trois grandes familles d'hydrocarbures à savoir les paraffines, les naphthènes et les aromatiques et dont la composition exacte n'a pu être déterminée pour les raisons sus-citées.

On s'est alors contenté d'identifier les hydrocarbures prédominants, à savoir les paraffines allant du n-C₈ jusqu'au n-C₂₆, comme le montre le chromatogramme obtenu. L'abondance des composés paraffiniques (d'ailleurs, les pics principaux identifiés ne contiennent que des paraffines) nous amène, d'autre part à admettre que notre eau est contaminée par un brut, évidemment Algérien, qui selon des études faites par le centre de recherche et de développement de la SONATRACH, contient en général: 75% en masse de paraffines et 25% en masse entre naphthènes et aromatiques.

La présente pollution est, sans doute, issue en grande partie des opérations de chargement et déchargement de pétrole et des opérations de déballastage.

Elle pourrait présenter de graves dangers pour les biocénoses marines.

V. Action des tensio-actifs sur un mélange simulé d'hydrocarbures:

Nous avons choisi d'étudier l'action dépolluante de deux détergents pour machines à laver qu'on assimilera à des dispersants pour la simple raison que ces derniers contiennent des antimousses qui empêchent la formation de mousses. Car une présence assez importante de mousse rend la Détermination de la tension superficielle difficile.

V.1 Mélange simulé d'hydrocarbures:

Il permet de reproduire le plus fidèlement possible les quantités d'hydrocarbures présentes dans l'eau du port d'Alger. Pour la préparation du mélange simulé, on se basera sur la composition du brut Algérien qui nous a été communiquée par le CRD de la SONATRACH.

Il contient en moyenne, comme nous l'avons déjà mentionné:

- 75 % en masse de paraffines
- et 25 % en masse entre Naphtenes et aromatiques.

Et comme les taux des classes, Naphtenes et aromatiques, chacune prise séparément varient d'un brut à un autre, on prendra la composition suivante:

75 % de paraffines, 12.5 % de naphtenes et 12.5 % d'aromatiques.

Les trois classes seront représentées par les composés suivants:

Famille	Composé	Formule brute	Masse molaire (g/mole)	Masse volumique (Kg/l)	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)
Aromatique	Toluène	C_7H_8	92.14	0.87	-95	119
Paraffine	Heptane	C_7H_{16}	100.21	0.68	-90	98
Naphtène	Cyclohexane	C_6H_{12}	84.16	0.78	6.0	80.7

Pour déterminer la quantité d'hydrocarbures à injecter dans un litre d'eau de mer non souillée par ces derniers, on admettra que l'eau de mer contient au maximum 1 % en masse d'hydrocarbures.

V.1.1 Composition du mélange simulé:

Pour 1 litre d'eau de mer dont la masse volumique est de 1.15 Kg/l, on a la composition suivante:

	masse (g)	volume (ml)
Hydrocarbures parafiniques (heptane)	8.6250	12.70
Hydrocarbures aromatiques (Toluène)	1.4375	1.70
Hydrocarbures naphthéniques (cyclohexane)	1.4375	1.80
Total	11.50	16.20

V.2 Caractéristiques des tensio-actifs utilisés:

V.2.1 Teldj:

Teldj est un détergent de production Algérienne, employé dans les machines à laver.

Sa composition exacte n'est pas connue, cependant, ce dont on est sûr c'est qu'il contient des tensio-actifs, nonioniques, savon, phosphates et activateur de perborate (TAED).

Il est biodégradable à 90°

V.2.2 Tigger:

Est un détergent étranger également utilisé dans les machines à laver. Il contient moins de 5 % de tensio-actifs non ionique et de 5 à 15 % de phosphate.

V.3 Principe:

- Les détergents utilisés sont assimilés à des dispersants qui favorisent le fractionnement de la nappe, sa dispersion dans l'eau et par conséquent, la biodégradabilité des hydrocarbures déversés. Ainsi, les eaux de surface seront réoxygénées et leur pouvoir autoépurateur sera réactivé.

- Il est important de rappeler qu'à partir d'une certaine concentration dite concentration critique pour la formation des micelles (CCM), Les molécules d'agents de surface, après avoir saturé les interfaces, commencent à se regrouper en micelles.

La CCM correspond à l'abaissement maxima de la tension superficielle. Elle représente donc, l'option à atteindre et à ne pas dépasser. (Il n'est pas rentable économiquement de la dépasser).

- Le passage de la micelle pure de savon à une micelle contenant un hydrocarbure est conditionné par une expansion de la micelle. [20].

L'expansion est d'autant plus importante que la quantité d'hydrocarbure à dissoudre est plus élevée.

La solubilisation est liée à l'existence de micelles.

Si la concentration du soluté de savon est trop faible, il ne se forme donc pas de micelles, et l'hydrocarbure ne sera dissous, que dans la mesure de sa solubilité normale dans l'eau.

La solubilisation commencera quand la micelle se sera formée.

Le fractionnement de la nappe n'est donc possible que s'il ya formation de micelles.

V.4 Mode opératoire:

L'objectif de notre travail est de déterminer la quantité de détergents appliqué à différentes concentrations, à injecter dans le mélange simulé puis dans L'échantillon prélevé au niveau du port d'Alger. Pour atteindre la CCM, Qui est atteinte lorsque la tension superficielle du mélange est équivalente à celle du dispersant appliqué prise séparément.

Remarque:

- On opérera avec deux dispersants à savoir "Teldj" et "Tigger" sur le mélange sélectionné, puis on appliquera le dispersant simulé sur L'échantillon prélevé.
- La dilution des dispersants est faite dans l'eau de mer, l'utilisation d'une eau douce dans des environnements d'eau salées peut causer des dommages aux organismes marins.

Les variations de tensions superficielles ont été suivies à l'aide d'un tensiomètre (Méthode de la lame verticale).

- Tensimat n3 prolabo:

Il est nécessaire d'agiter vigoureusement le mélange, avant chaque lecture de la tension superficielle.

V.5 Expression des résultats:

-La tension superficielle du mélange simulé sans ajout de détergent est de 27.4 dynes/cm.

-La tension superficielle de "Teldj" à différentes concentrations est de 16.1 dynes/cm.

-La tension superficielle de "Tigger" à différentes concentrations est de 17.2 dynes/cm.

-L'ensemble des tensions superficielles sont exprimées à une température de 20°C.

L'évolution de la tension superficielle du mélange simulé en fonction du volume de dispersant ajouté et appliqué à différentes concentrations sera représentée par les graphes suivants:

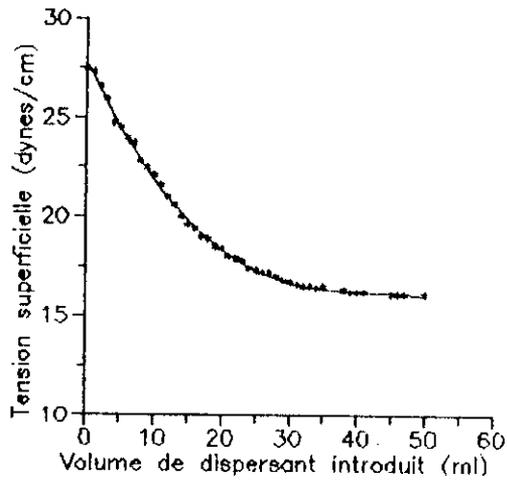


Fig 1.1: Action De TELDJ a 40g/l sur le melange simule

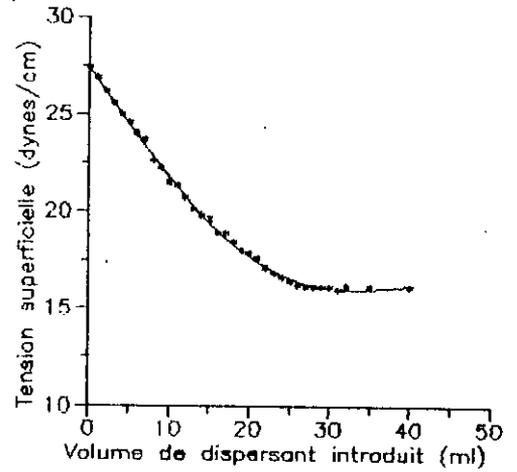


Fig 1.2: Action de TELDJ a 60 g/l sur le melange simule

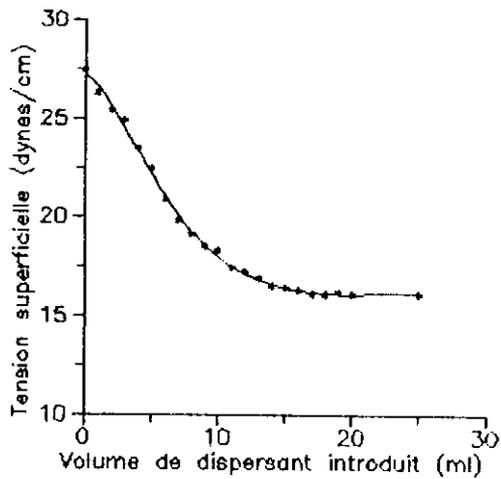


Fig 1.3: Action de TELDJ a 80 g/l sur le melange simule

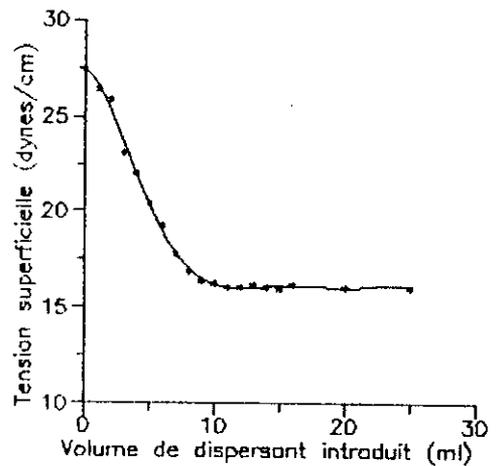


Fig 1.4: Action de TELDJ a 100 g/l sur le melange simule

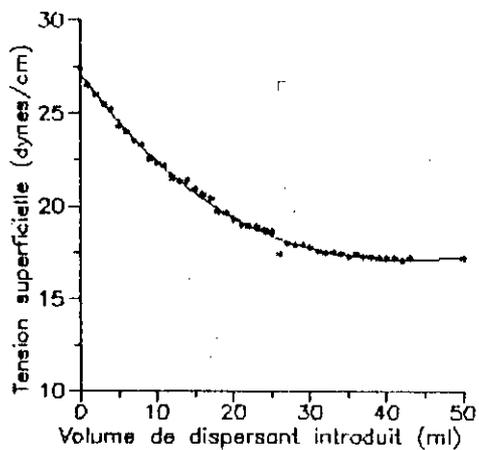


Fig II.1: Action de TIGGER a 40 g/l sur le mélange simulé

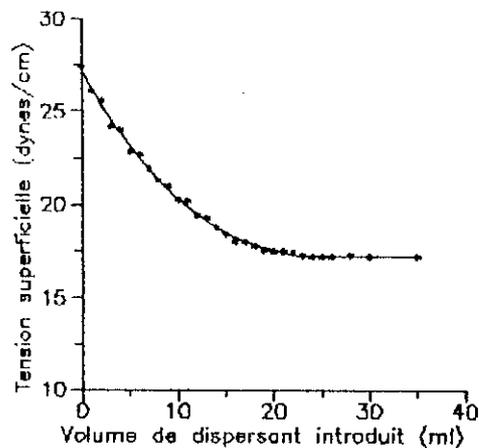


Fig II.2: Action de TIGGER a 60 g/l sur le mélange simulé

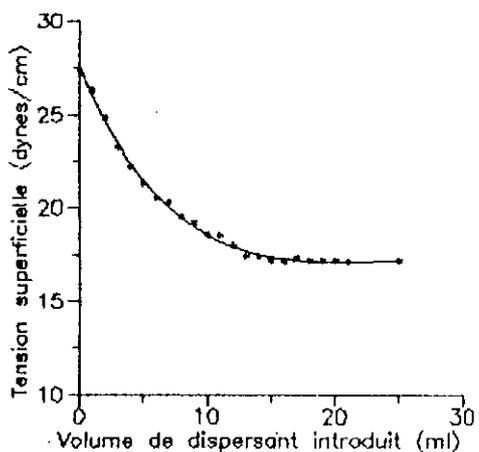


Fig II.3: Action de TIGGER a 80 g/l sur le mélange simulé

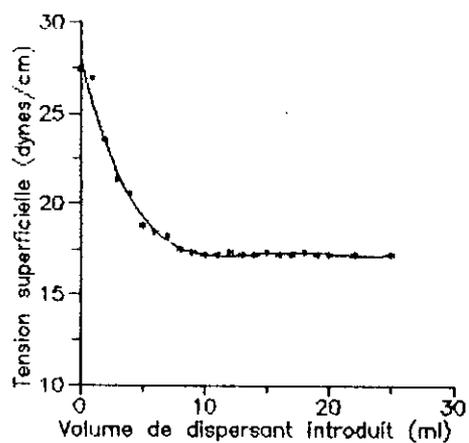


Fig II.4: Action de TIGGER a 100 g/l sur le mélange simulé

- Les volumes nécessaires pour atteindre la CCM et les doses auxquelles les dispersants sont efficaces par rapport à la masse d'hydrocarbures présente dans le mélange simulé sont résumés dans le tableau suivant:

Dispersant	TELDJ				TIGGER			
	40	60	80	100	40	60	80	100
Concentration (g/l)	40	60	80	100	40	60	80	100
Volume nécessaire pour atteindre la CCM (ml)	45	27	17	11	39	24	15	10
Dose à laquelle le dispersant est efficace par rapport à la masse d'hydrocarbures présente dans le mélange simulé (%)	15.60	14.08	11.82	9.56	13.56	12.52	10.43	8.70

V.6 Interprétation:

- L'observation des graphes donnant la tension superficielle du mélange simulé en fonction du volume de dispersant ajouté montre une diminution de la tension superficielle du mélange jusqu'à ce qu'on obtienne un palier et la tension superficielle du mélange correspond à ce moment là, à celle de dispersant prise séparément. A partir de cette valeur, on n'observe plus de diminution de la tension superficielle et ce malgré l'ajout du dispersant.

Ce n'est qu'à partir de cette concentration dite CCM qu'il ya fractionnement de la nappe d'hydrocarbures.

Ceci est valable tant pour "Teldj" que pour "Tigger".

- La diminution de la tension superficielle est, en général plus importante, au départ puis l'écart est de plus en plus réduit au fur et à mesure que l'on s'approche du palier.

Quant à l'efficacité des deux dispersants, la lecture des résultats représentés dans le tableau précédant montre que la dose à laquelle les dispersants sont efficaces par rapport à la masse d'hydrocarbures présente dans le mélange simulé est d'autant plus élevée que ces derniers sont moins concentrés.

On constate que leur utilisation à une concentration de 100 g/l est, du point de vue rentabilité, préférable à l'utilisation de ces derniers aux autres concentrations.

- Un dispersant habituellement utilisé dans le fractionnement des nappes d'hydrocarbures est efficace à une dose d'environ 3 % [9] par rapport à la masse d'hydrocarbures.

Pour ce qu'est de notre cas, on a obtenu une dose de 9.56 % pour "Teldj" à 100 g/l et de 8.70 % pour "Tigger" à la même concentration.

Cet écart pourrait être attribué au fait que les détergents utilisés comme dispersants ne soient pas conçus pour ce genre de traitements.

- La fraction de produit nécessaire pour aboutir à la CCM est légèrement moins importante pour "Tigger" que pour "Teldj". Cependant, Il serait économiquement plus rentable d'utiliser "Teldj", pour la simple raison qu'il soit moins couteux et qu'il ne présente pas d'écart assez important du point de vue efficacité par rapport au détergent étranger "Tigger".

VI. Action de "Teldj" sur un échantillon prélevé au niveau du port d'Alger

VI.1 Expression des résultats:

la tension superficielle de l'eau du port d'Alger est de 25.6 dynes/cm

- L'ensemble des tension superficielles sont exprimées à une température de 18.5°C.
- Le dispersant est appliqué aux mêmes concentrations qu'avec lesquelles on a opéré sur le mélange simulé d'hydrocarbure.
- La variation de la tension superficielle de notre échantillon en fonction du volume de dispersant ajouté est donnée par les figures suivantes:

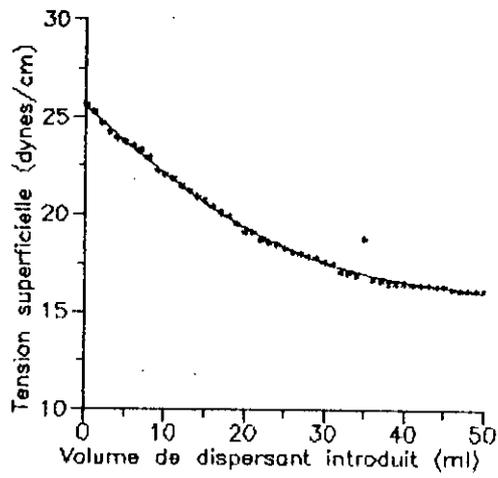


Fig III.1: Action De TELDJ a 40g/l sur l'eau de mer

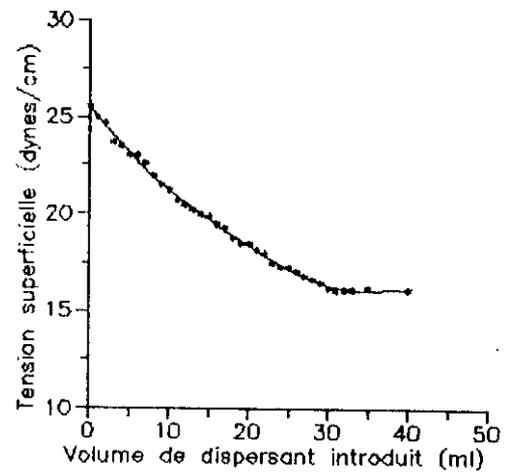


Fig III.2: Action De TELDJ a 60g/l sur l'eau de mer

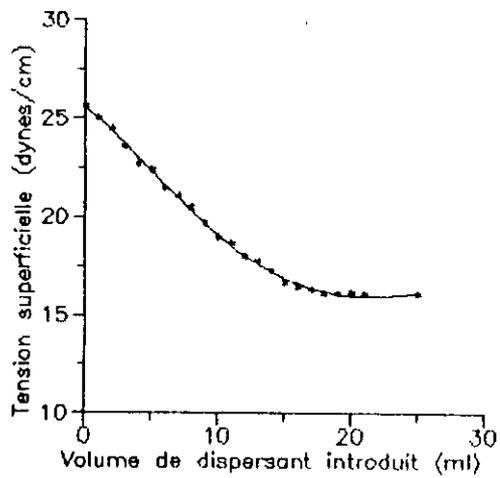


Fig III.3: Action De TELDJ a 80g/l sur l'eau de mer

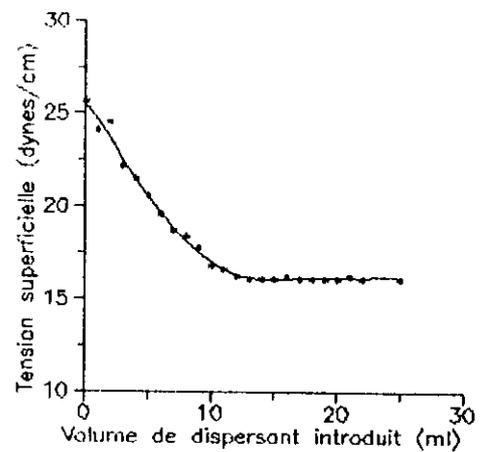


Fig III.4: Action De TELDJ a 100 g/l sur l'eau de mer

On représentera les volumes nécessaires pour atteindre la CCM et les doses auxquelles le dispersant est efficace dans le tableau suivant:

Dispersant	" TELDJ "			
Concentration (g/l)	40	60	80	100
Volume nécessaire pour atteindre la CCM (ml)	47	31	19	13
Dose à laquelle le dispersant est efficace par rapport à la masse d'hydrocarbures présente dans l'échantillon (%)	16.35	16.17	13.21	11.30

VI.2 Interprétation:

- Comme pour le mélange simulé d'hydrocarbures, on voit bien, d'après les graphes, que la tension superficielle de L'échantillon diminue avec l'ajout du dispersant appliqué à différentes concentrations, jusqu'à atteindre la tension superficielle du dispersant, prise séparément à partir de cette concentration en dispersant, l'ajout n'influe plus sur la tension superficielle.
- Il en est de même pour la dose de dispersant qui diminue quand la concentration en ce dernier augmente sauf que dans ce cas, l'écart, pour les concentration de 40 g/l et 60 g/l en "Teldj" est faible.
- L'utilisation du dispersant à une concentration de 100 g/l est aussi préférable à son utilisation aux autres concentrations.
- On remarque que les doses obtenues lors de l'application de ce même dispersant sur le mélange simulé sont inférieures à celles obtenues lors de son application sur l'eau du port d'Alger.

Ceci pourrait s'expliquer par le fait que l'eau du port d'Alger soit beaucoup plus complexe que le mélange simulé qui a été préparé en mélangeant un seul produit de chacune des trois classes d'hydrocarbures, et peut être par le fait que nous ayons sous-estimé la fraction d'hydrocarbures présente dans notre échantillon, ce qui rend la nappe difficile à fractionner et nécessite plus de produit.

Quatrième partie
DE NOUVELLES TECHNIQUES
DE LUTTE CONTRE LES
MAREES NOIRES

I. Introduction:

Dans le traitement des marées noires, plusieurs procédés sont utilisés. Ces derniers sont plus au moins efficaces selon la nature de la pollution, son degré et selon les conditions océanographiques du milieu marin. Parmi ces procédés, on citera:

- Les absorbants flottants (Absorbants en vrac; Barrages - Boudins - Tapis absorbants)
- Agents coulants (Sables, Cendres volcaniques, Poussière de charbons, Poudre de brique, argile, etc...)
- Agents biologiques visant à augmenter le taux de biodégradation des hydrocarbures répandus en mer, par les micro-organismes marins.

Mis à part ces procédés classiques de dépollution, un groupe de recherche au centre océanographique de RIMOUSKI, au Québec a mis au point de nouveaux produits de lutte contre les marées noires que nous essaierons de développer dans ce chapitre.

II. Mise au point d'un concept original de produit dont l'action consiste, en milieu marin, à "piéger" le pétrole, voire l'huile ou l'essence:

Les principaux dégâts causés lors d'une marée noire sont liés au fait que le pétrole adhère sur tous les objets qu'il rencontre.

C'est à partir de ce principe qu'une équipe de chercheurs Québécois a développé de nouveaux produits de lutte contre les marées noires.

Sous la direction de E. Pelletier, cette équipe avait démontré après dix ans de travail environ, que l'efficacité des agents dispersants à basse température se trouvait nettement amoindrie.

En effet, les eaux de l'Atlantique en bordure du Canada sont refroidies par le courant de LABRADOR et, dans le Saint Laurent, la température de l'eau ne dépasse pas -2 à +5°C selon la saison. C'est pour cela que cette équipe a décidé d'adopter une autre approche pour le traitement des marées noires.

Après quelques années de travail, l'équipe de E. Pelletier a mis au point *une famille de polymères* dont la formule exacte, jusqu'en 1994, faisait l'objet d'une demande de Brevet.

III. Description du procédé:

Ces produits se présentent sous forme d'un liquide blanc qui, au contact de l'eau, polymérise rapidement. Il enferme les particules de pétrole en suspension dans l'eau en polymérisant, et transforme instantanément la nappe en un gel grisâtre.

Ce gel flotte, et glisse sur les objets qu'il rencontre. Sous cette forme, le pétrole peut alors être ramassé avec de simples filets aux mailles fines, de l'ordre de quelques millimètres.

Ce liquide peut, techniquement, être vaporisé avec les mêmes outils que les dispersants. On estime qu'il faudra approximativement un litre de produit pour dix litres de pétrole. Cependant, cette proportion est très variable car, en intervention réelle, on ne connaît souvent que très grossièrement la taille de la nappe à traiter.

IV Tester l'efficacité de ces produits en grandeur réelle:

Les différents produits de cette gamme de polymères réagissent plus au moins vite avec l'eau. Ils seront probablement spécialisés par type d'application (huile, essence, pétrole, etc...).

Pour tester au stade pilote l'efficacité des produits de lutte contre les marées noires, l'institut océanographique de RIMOUSKI utilise, depuis 1989, cinq mesocosmes, des réservoirs d'un volume unitaire de 3,5 mètres cubes. Ils sont remplis d'eau de mer recueillie grâce à une pompe aspirant directement de l'eau de Saint-Laurent. Chaque réservoir est constitué d'une paroi double en acier où circule un fluide réfrigérant qui permet un contrôle précis de la température de l'eau aussi bien en été qu'en hiver.

Le fond conique du réservoir est muni d'une trappe à sédiment permettant d'échantillonner les particules qui tombent de la colonne d'eau.

Des hublots ont également été aménagés pour des observations en direct des organismes étudiés. Le sommet de chaque réservoir est exposé à la lumière naturelle, et l'air ambiant peut être soufflé au-dessus de la surface de l'eau pour provoquer des vaguelettes. En hiver, une couche de glace de cinquante centimètres d'épaisseur peut se former à la surface.

Il est important de noter que les installations du centre de RIMOUSKI, au Québec sont les seules au monde à pouvoir fonctionner dans des conditions glaciales extrêmes (celles d'un grand nombre de naufrages de pétroliers) où l'évaporation, la biodégradation et la photo-oxydation des hydrocarbures sont fortement ralentis.

En simulant des mini-marées noires, on a en outre montré que l'action de ces produits *ne dépend pas de la température de l'eau.*

V. test de toxicité de ces produits en milieu marin:

On doit vérifier que le remède n'est pas pire que la maladie; C'est à dire évaluer la toxicité des produits en milieu marin avant toute utilisation.

Les tests de toxicité démarrés, en 1993, porteront sur les principales espèces susceptibles d'entrer en contact avec les nappes de pétrole gélifiées par ces produits, à savoir le phytoplancton, les bactéries marines, les mollusques et les poissons. Les chercheurs ont dorés et déjà montré que le traitement n'entraîne pas de toxicité aiguë.

Protégé par la gangue de polymères qui l'entoure, le pétrole est pour ainsi dire isolé du milieu naturel, même au niveau bactériologique.

VI. Stabilité de ces polymères:

En particulier, ces polymères ne sont pas stables à long terme. pour des essais au stade pilote, ils sont synthétisés au fur et à mesure: mais dans l'état actuel des choses, ils ne pourraient être entreposés dans des réservoirs.

Une possibilité serait d'envisager un stockage particulier séparé de certains des composants, réunis simplement au moment du traitement.

VII. Coût de fabrication:

Il ne devrait pas constituer un obstacle, du moment que les matières premières qui le composent sont similaires à celles utilisées pour bien d'autres polymères.

Enfin le but de ce concept est essentiellement le traitement des petites marées noires, ne dépassant pas quelques tonnes de pétrole. Cependant cela représente environ 95% [26] des quantités de pétrole rejetées en mer.

Quant au traitement des grandes marées noires, il n'ya guère lieu d'être optimiste.

Actuellement, L'Amérique du nord utilise les estacades (sorte de digues mobiles) comme seul moyen de lutte. Par temps calme, la nappe de pétrole peut être contenue à l'intérieur du demi-cercle formé par l'estacade, puis pompée à bord d'un navire d'intervention. Malheureusement, la plupart des accidents pétroliers se produisent pendant des tempêtes et l'estacade devient totalement inefficace.

CONCLUSION

Conclusion:

La pollution marine par les hydrocarbures dont le principal incriminé est l'homme ne constitue plus une hypothèse à débattre, mais une réalité à affronter.

L'utilisation des dispersants est sans conteste, le moyen le plus répandu dans la lutte contre les hydrocarbures déversés en mer.

Notre travail s'est principalement axé sur les points suivants:

- L'évaluation des paramètres physico-chimiques qui a révélé une pollution assez importante, au niveau du site étudié.

- Puis l'analyse de notre échantillon par couplage chromatographie / spectrométrie de masse vient confirmer cette pollution par la détection d'hydrocarbures, avec la prédominance des paraffines, dans ce dernier.

- Enfin, l'action dépolluante des deux détergents assimilés à des dispersants dont la dose nécessaire pour atteindre la CCM, présente un certain écart par rapport aux dispersants spécialement conçus pour ce type de traitement.

Notons aussi que les doses obtenues ne sont qu'approximatives, car d'expérience en intervention réelle on ne mesure pas vraiment la quantité de produits utilisée.

Avant toute éventuelle utilisation, ces produits doivent, par ailleurs, être soumis à des tests de toxicité sur la faune marine.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques:

- 1 - F. BERNE: "Le traitement des eaux dans l'industrie pétrolière"
Paris, 1972
- 2 - M. MARCHAND: "Les polluants organiques dans les effluents urbains et apports polluants dans le milieu marin. Cas du littoral Français" Water research, volume 23, N° 4, Londres 89
- 3 - L. GENDRON: "L'industrie chimique ou organique"
Québec, 1984
- 4 - LEFEBURE: "Chimie des hydrocarbures"
1965
- 5 - P. ARNAUD: "Cours de chimie organique"
BORDAS, Quatorzième édition, Paris 1985.
- 6 - P. WUITIER: "Raffinage et génie chimique"
2^{ème} édition, tome I, Paris 1972.
- 7 - O. M. I (Organisation Maritime internationale): "Manuel sur la pollution par les hydrocarbures"
Londres 1988.
- 8 - BISHOP, P.: "Marine pollution and its control"
Mc Grow-hill book company, 1983
- 9 - O. M. I: "Manuel sur la pollution par les hydrocarbures:
4^{ème} partie: Renseignements pratiques sur les moyens de lutte contre les hydrocarbures répandus en mer"
Londres 1980
- 10- LACAZE, J.C: "La pollution pétrolière en milieu marin"
éd. Masson, 1980
- 11- M. DESMAISON, C. PIEKARSKI et S. PIEKARSKI, J. - P. DESMARQUEST:
"Formation et stabilisation des émulsions inverses eau de mer-pétrole. Rôle de la tension et de la viscosité d'interface."
Revue de l'Institut Français du pétrole,
Vol. 39, N° 5, Septembre-Octobre 1984

- 12- AMINO, A. M. CHAUSSEPIED: "Manuel des analyses chimiques en milieu marin"
1983
- 13- F. BERNE, J. CORDONNIER: "Traitement des eaux"
Paris, 1991
- 14- TRANCHANT, M. J: "Manuel pratique de la chromatographie en phase gazeuse"
Masson, 3^{ème} édition.
- 15- BERTHILLIER, A.: "La chromatographie et ses applications"
éd. DUNOD, 1972
- 16- MARCOU, L.: "Agents de surface"
Techniques de l'ingénieur, A7610, traité généralité, 1991
- 17- LENEINDRE, B.: "Constantes mécaniques, tensions superficielles et interfaciales"
Techniques de l'ingénieur, K475 traité constantes physico-chimiques
- 18- SCHWARTZ A. M.: "Chimie et technologie des agents tensio-actifs"
éd. DUNOD, 1965
- 19- LAPINTHE, C. et VIOUT, P.: "Catalyse micellaire"
Techniques de l'ingénieur, J1190, 1980
- 20- CHITOUR S.E: "Physico-chimie des surfaces"
vol. 1, ed. OPU, 1992
- 21- PAQUOT, C.: "Biodégradation des agents de surface"
1972
- 22- SCHOBERL, P.: "Basic principal of L.A.S Biodégradation tenside surfactants detergents"
1989
- 23- RODIER, J.: "L'analyse de l'eau: eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer"
DUNOD, 7^{ème} édition, 1984

- 24- AFNOR: "Recueil de normes Françaises. eaux méthodes d'essais"
Paris. 1979
- 25- AGENCE DE BASSIN, RHONE-MEDITERRANEE-CORSE:
"Protocole pour la détermination de la DCO en présence de chlorures
- Méthode des ajouts dosés"
Février 1983.
- 26- VALERIE BORDE: "De nouvelles armes contre les marées noires"
La recherche 262. Février 1994.

ANNEXES

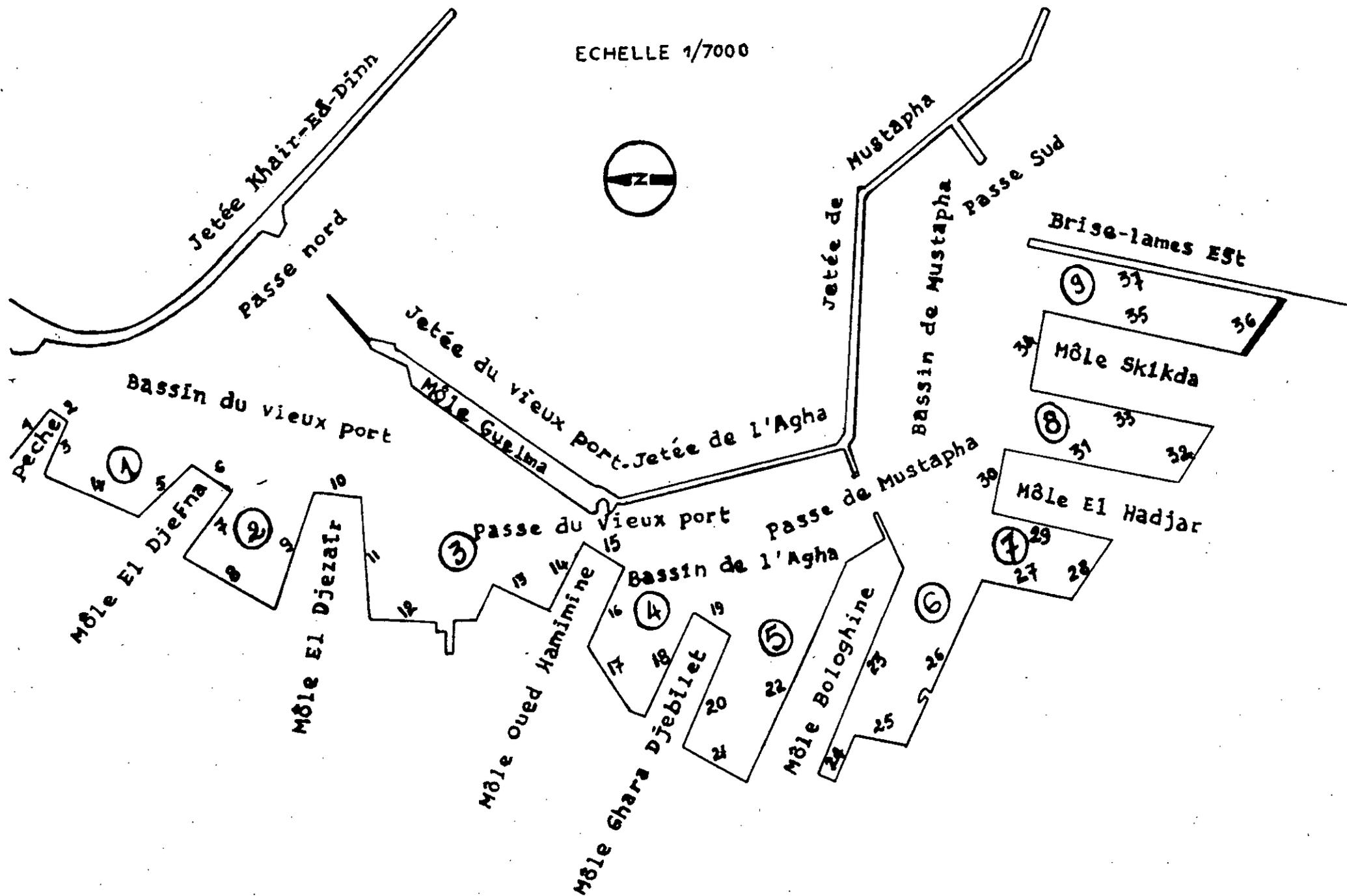
Principales sources potentielles de pollution par les hydrocarbures au niveau du port d'Alger:

Le rapport interministériel de décembre 1987 donne l'inventaire des principales sources susceptibles de participer à la pollution chronique par les hydrocarbures qui se résume comme suit:

Unités	Localisation	Remarques
Raffinerie d'Alger "NAFTAL"	Quai pétrolier	Présence de risques certains pour l'environnement
Dépôt marin "AVM NAFTAL"	Jetée du vieux port	Plate-forme en béton, des bacs de stockage dans un état de dégradation avancée
Dépôt produit noir "16B 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 des chaudières Présence d'émanation de fumées incommodantes au niveau des cheminées de chaudières.
ENCG-UPG, UP5 Huile + savon	Quais 32-36	Existence de rejets d'huile de graisses, d'acides, de soude et différents sels

PORT D'ALGER

ECHELLE 1/7000



SOLUBILITE DE L'OXYGENE 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	0.014
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	0.013
7	12.2	11.5	10.9	10.2	9.6	0.013
8	11.9	11.2	10.6	10.0	9.4	0.012
9	11.6	11.0	10.4	9.8	9.2	0.012
10	11.3	10.7	10.1	9.6	9.0	0.011
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	0.010
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	0.009
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	0.008
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	-	-	-	-	-

LEGISLATIONS

I. Normes de rejet et contrôle des hydrocarbures en France:

Elles font l'objet de l'arrêté du 12 septembre 1973 relatif aux usines de traitement de pétrole brut et dont nous résumons deux articles:

Article 47: Quantités d'eau rejetées:

Sauf eaux pluviales et de déballastage, elles doivent être inférieures à:

- 0.4 m³ par tonne de pétrole brut pour une raffinerie simple (distillation, reformage, désulfuration) sans craquage catalytique.
- 1.2 m³ par tonne de pétrole brut pour une raffinerie complexe.

Le refroidissement des produits par de l'eau non recyclée est interdit.

Article 48: Qualité des effluents rejetés:

1. Les dispositifs de mesure comprendront:

- Mesure et enregistrement en continu du débit d'eau traversant la station d'épuration et du débit global rejeté par la raffinerie.

- Echantillonnage automatique suivant norme AFNOR T 90201

2. Prélèvement de contrôle suivant norme T 90201.

3. Caractéristiques maximales des rejets représentés par un échantillon journalier:

	Raffinerie simple	Raffinerie simple avec craquage ou raffinerie complexe
pH	5.5 à 8.5	5.5 à 8.5
Phénols (mg/l)	0.5	1
MES (mg/l)	30	30
DBO ₅ (mg/l)	30	40
DCO (mg/l)	120	150

En outre, pour toute raffineries:

- Hydrocarbures < 5 mg/l selon norme T 90202 (extraction hexane)
- Hydrocarbures < 20 mg/l selon norme T 90203 (extraction CCl₄ et lecture I.R)

- Teneur en pb < 0.1 mg/l
- Teneur en chrome hexavalent < 0.05 mg/l
- Température inférieur ou égale à 30°C.

Deux exemples de réglementations étrangères montrent la diversité des situations et l'éventualité de normes relatives à l'azote qui peuvent d'ailleurs faire l'objet en France d'arrêtés locaux.

II. Réglementations Canadiennes:

Une réglementation fédérale est appliquée en parallèle avec une réglementation provinciale dont les spécifications peuvent être plus exigeantes.

Les objectifs de la province d'Ontario "guidelines" pour l'industrie du raffinage du pétrole concernent particulièrement les cinq paramètres suivant considérés représentatifs:

- Huiles et graisses (extraits par solvant): < 15 mg/l.
- Phénols: < 0.02 mg/l.
- MES: < 15 mg/l.
- NH₃, en N: < 10 mg/l.
- DCO : < 200 mg/l.
- Métaux (Cr⁶⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺): chacun <1 mg/l.

Le respect de ces concentrations doit aller de pair avec celui de charges polluantes correspondantes exprimées en kilogrammes par jour, de façon à interdire une dilution, et spécifiques des raffineries.