



HAL
open science

Comportement physico-chimique des produits chimiques déversés accidentellement en milieu marin

Hosna Titah-Benbouzid

► **To cite this version:**

Hosna Titah-Benbouzid. Comportement physico-chimique des produits chimiques déversés accidentellement en milieu marin. Chimie théorique et/ou physique. Université de Bretagne occidentale - Brest, 2010. Français. NNT: . tel-00744690

HAL Id: tel-00744690

<https://theses.hal.science/tel-00744690>

Submitted on 23 Oct 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



université de bretagne
occidentale



THÈSE / UNIVERSITÉ DE BRETAGNE OCCIDENTALE

sous le sceau de l'Université européenne de Bretagne

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BRETAGNE OCCIDENTALE

Mention : Chimie Analytique-Chimie Physique

École Doctorale ED SICMA 0373

présentée par

Hosna Titah-Benbouzid

Préparée à l'UFR Sciences et Techniques
département de Chimie
UMR CNRS 6521

**Comportement
physico-chimique
des produits chimiques
déversés accidentellement
en milieu marin.**

Thèse soutenue le 29 Novembre 2010

devant le jury composé de :

Philippe GIAMARCHI

Professeur, UBO, Brest / *Examineur*

Président

Michel GIRIN

Conseiller du directeur, Cedre, Brest / *Examineur*

Joël KNOERI

Docteur-Chercheur, Centre IFREMER, Nantes / *Rapporteur*

Stéphane LE FLOCH

Cadre scientifique, Cedre, Brest / *Examineur*

Co-encadrant

René OLIER

Professeur, UBO, Brest / *Examineur*

Co-encadrant

Mireille PRIVAT

Professeur, UBO, Brest / *Examinatrice*

Directrice de thèse

Marek ROGALSKI

Professeur, Université Paul Verlaine, Metz / *Rapporteur*

**Université de Bretagne Occidentale
UFR Sciences et Techniques**

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE BRETAGNE OCCIDENTALE

Discipline : Chimie Analytique

Ecole Doctorale : SICMA 0373

Présentée et soutenue publiquement le

29/11/2010

par

Hosna TITAH-BENBOUZID

Titre :

**COMPORTEMENT PHYSICO-CHIMIQUE DES PRODUITS
CHIMIQUES DEVERSES ACCIDENTELLEMENT EN MILIEU
MARIN.**

JURY

Philippe GIAMARCHI

Michel GIRIN

Stéphane LE FLOCH

René OLIER

Mireille PRIVAT

Professeur, Université de Bretagne Occidentale, Brest (Président).

Conseiller du directeur au *Cedre*, Brest.

Cadre scientifique au *Cedre*, Brest (Co-encadrant).

Professeur, Université de Bretagne Occidentale, Brest (Co-encadrant).

Professeur, Université de Bretagne Occidentale, Brest (Directrice de thèse).

RAPPORTEURS

Joël KNOERI

Marek ROGALSKI

Docteur-Chercheur, Centre IFREMER, Nantes.

Professeur, Université Paul Verlaine, Metz.

*A la mémoire de mon père,
A ma mère,
A Mohamed El Hachemi, mon époux,
A Zakaria et Yasmine, mes enfants,*

Remerciements

Le travail présenté dans cette thèse a été initié au sein du laboratoire de Chimie Analytique-Chimie Physique de Brest (CNRS, UMR 6521) et poursuivi en collaboration avec le Cedre (Centre de Documentation, de Recherche et d'Expérimentations sur les Pollutions Accidentelles des Eaux) à Brest. Je tiens donc à adresser mes vifs remerciements à Mr Michel GIRIN (ancien directeur du Cedre) et Mr Gilles LE LANN, directeur du Cedre pour leur accueil et leur souci constant à veiller à ce que cette thèse se passe dans les meilleures conditions.

Je souhaite remercier très vivement la personne sans laquelle tout ceci n'existerait pas. J'exprime en effet toute ma profonde gratitude à Mme Mireille PRIVAT, professeur à l'Université de Bretagne Occidentale de Brest (UBO) pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et de son équipe. Je lui suis sincèrement reconnaissante pour la confiance qu'elle m'a témoignée depuis le début et tout au long de ma thèse, pour son encadrement, ses conseils et ses orientations.

Je tiens à remercier tout particulièrement mes deux co-encadrants Mr René OLIER, professeur à l'UBO et Mr Stéphane LE FLOCH, Cadre scientifique au Cedre, pour leurs encadrements, leurs conseils, leurs disponibilités et leurs encouragements.

Je remercie Monsieur Philippe GIAMARCHI, professeur à l'UBO (Brest), pour sa participation à ma thèse et de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur Marek ROGALSKI, Professeur à l'Université Paul Verlaine (Metz), et Monsieur Joël KNOERI, docteur-chercheur au Centre IFREMER (Nantes) pour l'intérêt et l'attention qu'ils ont accordé à ce travail de thèse et d'avoir accepté d'en être les rapporteurs.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Michel GIRIN, ancien directeur du Cedre (Brest) pour avoir accepté d'examiner mon travail et pour sa participation à mon jury.

Que tous les membres du Cedre, y compris Mr François MERLIN, Mme Muquette MERLIN, Mr Georges PEIGNE, Mme Jacqueline ARZEL et Mme Pascal LE GUERROUE, trouvent ici l'expression de ma profonde sympathie pour leurs conseils, leurs soutiens et l'ambiance chaleureuse et conviviale qu'ils ont maintenue tout au long de mes trois années passées au Cedre ainsi que pour l'aide qu'ils m'ont apportée dans le cadre de cette thèse. Je suis fière d'avoir fait partie de cette équipe.

Je remercie très sincèrement et sans exception, l'ensemble du personnel du Laboratoire de Chimie de L'UBO (Brest) pour sa disponibilité permanente. Mes remerciements s'adressent particulièrement à Mr Ludovic STEPHAN pour ses compétences, son aide technique et surtout pour sa générosité et sa gentillesse.

Un remerciement sans limites à ma petite famille. A Yasmine, pour sa patience avec moi malgré son jeune âge. A mon grand garçon Zakaria qui, du haut de ses huit ans, a su me comprendre dans les moments difficiles de ma thèse. A mon époux, Mohamed El Hachemi, pour sa patience et son soutien moral permanent me poussant à persévérer et donner le meilleur de moi-même.

Je remercie mon Papa, qui n'est plus de ce monde, et qui a toujours souhaiter que je fasse une thèse. Je remercie ma maman et mon frère Chérif qui m'ont toujours encouragé et su trouver les mots pour me soutenir.

A mon frère Amine ainsi qu'à son adorable petite famille. A ma belle-famille. Qu'ils sachent qu'ils m'ont apporté un réconfort durant ma thèse.

Mes années de thèse à l'UBO ont été pour moi l'occasion de connaître des personnes qui m'ont offert leur sincère amitié, et avec qui j'ai partagé d'agréables moments. Je remercie très chaleureusement mon amie Nawal, pour ses conseils, Aziz pour sa gentillesse et sa disponibilité, Jallal et Abdelhaq pour leur amitié et leurs encouragements.

Je remercie, enfin, tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la concrétisation de ce travail.

Sommaire

Introduction générale.....	6
Chapitre I. Etude bibliographique.....	13
I. Introduction.....	14
II. Transport maritime des produits chimiques en milieu marin et réglementation.....	14
II.1. Transport maritime des produits chimiques.....	14
II.2. Principales classification des produits chimiques.....	18
III. Caractérisation des transferts et des paramètres physico-chimiques déterminants..	21
IV. Paramètres physico-chimiques étudiés dans le cadre de notre étude pour la classification SEBC.....	23
IV.1. Solubilité.....	23
IV.2. Propriétés de surface. Etalement.....	24
IV.3. Evaporation.....	26
IV.4. Masse volumique.....	26
IV.5. Stabilité Chimique.....	27
V. Choix et caractéristiques des produits chimiques étudiés.....	28
V.1. Sélection des produits chimiques.....	28
V.2. Propriétés physico-chimiques des produits chimiques.....	29
VI. Conclusion.....	41
Chapitre II. Partie théorique.....	43
I. Introduction.....	44

II. Equations thermodynamiques.....	44
II.1. Définition.....	44
II.2. Principes fondamentaux sur les équilibres liquide-liquide de la solubilité (L-L).....	46
III. Propriétés de surface.....	54
III.1. Définition.....	54
III.2. Tension de surface.....	55
III.3. Tension interfaciale.....	57
III.4. Angle de contact.....	59
IV. Ecoulements diphasiques.....	61
IV.1. Généralités.....	61
IV.2. Ecoulement diphasique des gouttes.....	62
Chapitre III. Matériels et Méthodes.....	66
I. Introduction.....	67
II. Produits chimiques étudiés.....	67
II.1. Nature des produits.....	67
II.2. Appareillage.....	68
III. Détermination de la solubilité.....	69
III.1. Définition.....	69
III.2. Cinétique de solubilité.....	69
III.3. Limite de solubilité.....	72
III.4. Etude de la solubilité de l'eau dans le produit chimique.....	78
IV. Détermination des propriétés de surface. Etalement.....	80
IV.1. Principe.....	81
IV.2. Mesure de la tension de surface (interface liquide-air).....	81
IV.3. Mesure de la tension interfaciale (interface liquide-liquide).....	83
IV.4. Mesure de l'angle de contact.....	84

V. Etude des écoulements diphasiques.....	88
V.1. Présentation.....	88
V.2. Description de l'appareillage (C.E.C).....	89
V.3. Paramètres expérimentaux.....	96
VI. Conclusion.....	97
Chapitre IV. Résultats et discussions.....	98
I. Introduction.....	99
II. Solubilité.....	99
II.1. Solubilité en fonction de la température et de la salinité.....	99
II.2. Application des équations de la solubilité en fonction de la température et de la salinité. Diagramme complet des solubilités.....	111
III. Propriétés de surface. Etalement.....	121
III.1. Tension de surface (interface liquide-air).....	121
III.2. Tension de surface et tensions interfaciales (interface liquide-liquide) dans les mélanges saturés diphasiques à l'équilibre.....	122
III.3. Angle de contact. Etalement sur une surface solide.....	124
IV. Etude sur la Colonne Expérimentale du <i>Cedre</i> (C.E.C).....	139
IV.1. Détermination des paramètres des gouttes de produits chimiques.....	139
IV.2. Résultats expérimentaux.....	143
V. Conclusion.....	149

Chapitre V. Autres expérimentations.....	151
I. Introduction.....	152
II. Evaporation.....	152
II.1. Définition.....	152
II.2. Description de la méthode.....	152
II.3. Résultats.....	154
II.4. Conclusion.....	160
III. Stabilité chimique.....	161
III.1. Définition.....	161
III.2. Description de la méthode.....	161
III.3. Résultats.....	162
III.4. Conclusion.....	174
IV. Masse volumique (« Densité »).....	175
IV.1. Définition.....	175
IV.2. Description de la méthode.....	175
IV.3. Résultats.....	176
IV.4. Conclusion.....	180
Conclusion générale.....	181
Annexes.....	187
Références bibliographiques.....	199

Introduction générale

L'histoire contemporaine du transport maritime est fortement marquée dans la mémoire collective par les marées noires. L'importance de la flotte pétrolière mondiale explique au moins pour partie leur fréquence, la dimension des navires leur ampleur. A ceci s'ajoutent l'aspect spectaculaire des pollutions induites et l'évidence de leur impact sur l'environnement : les media regorgent de photos de plages ravagées et d'oiseaux englués. On trouve moins de reproductions des végétaux détruits, des coquillages, poissons et autres crustacés englués, asphyxiés, perturbés dans leurs cycles de reproduction et bien évidemment les effets à long termes ne peuvent figurer sous forme graphique dans un reportage, si complet soit-il.

D'un point de vue scientifique, de nombreuses disciplines sont concernées, de façon étroitement liée. La physique des écoulements, la physique et la physico-chimie de l'adhésion et de l'étalement sous-tendent l'existence des nappes, en surface ou au fond, ou flottant entre deux eaux, ainsi que l'engluement des rochers et celui des oiseaux ou autres êtres vivants. De même la physicochimie de la solubilisation, les effets de température sur les « densités » interviennent également sur l'existence, les caractéristiques et les évolutions des nappes (avec le temps, les cycles de température diurne/nocturne, par exemple). Un grand nombre d'effets secondaires dépendent de la composition chimique des produits pétroliers, très variable suivant le gisement dont ils proviennent, et des impuretés qu'ils contiennent. Ceci explique l'importance de la chimie analytique dans la gestion des pollutions maritimes d'origine accidentelles, que ce soit au moment de l'accident ou pour le suivi dans le temps du devenir de ces produits. Les biologistes interviennent, immédiatement ou à distance, pour les problèmes toxicologiques et dans le temps, pour l'étude des impacts. Les écologistes tentent de mettre en rapport tous ces résultats avec leurs propres observations, afin de cerner les déséquilibres instaurés à plus ou moins long terme dans les écosystèmes dont les différents éléments peuvent être lésés de façons différentes.

Moins connu du grand public, le transport de produits chimiques par les navires appelés chimiquiers est en passe de devancer les dangers pour l'environnement engendrés par les pétroliers.

L'augmentation du trafic maritime entraîne une élévation notable des accidents, qu'il s'agisse d'abordages, d'échouements ou de naufrages. Ces accidents conduisent au déversement de produits chimiques en mer, dans des estuaires ou aussi dans des voies d'eau intérieures.

La plupart des problèmes physiques ou physico-chimiques rencontrés avec les pollutions pétrolières s'observent avec ces autres types de polluants. Quelle que soit leur solubilité dans l'eau, déversée en masse, ils forment des nappes, qui ont tendance à flotter en surface ou entre deux eaux ou à couler, selon leur densité, leur viscosité et leurs propriétés d'étalement. La notion de volatilité, déjà présente avec les coupes ou les pétroles légers, devient parfois un problème crucial. Si la composition des pétroles dépend fortement de leur gisement d'origine, leur variété de propriétés, déjà grande, n'a rien à voir avec la variété des produits chimiques transportés et donc avec les problèmes qu'ils posent lors d'un accident : à titre d'exemple, le chimiquier *Ievoli Sun* contenait trois produits différents, du *styrène* utilisé dans la fabrication des matières plastiques, de la *méthyléthylcétone* utilisée comme solvant, et de l'*alcool isopropylique* antiseptique et dissolvant. Ces composés ont chacun leurs effets nocifs propres sur les êtres vivants et les écosystèmes, effets encore peu connus et par conséquent difficiles à gérer. La gestion des effets devient donc, dans le cas des produits chimiques, une question de premier plan, bien plus encore que dans le cas des pollutions pétrolières.

On admet généralement que les effets sont beaucoup plus graves en milieu côtier qu'en pleine mer parce que les écosystèmes côtiers peuvent être complètement déséquilibrés à la suite de disparition d'espèces sensibles, conduisant au sur-développement d'espèces opportunistes. L'homme est touché par ces pollutions, moins par ingestion d'aliments pollués (des interdictions de mise en marché y pourvoient) mais surtout par l'empêchement d'exploiter les zones polluées ou d'en jouir. De ce fait, la région touchée subit des pertes économiques, essentiellement dans les secteurs du tourisme, de la pêche et des cultures marines.

Afin de trouver des solutions à ce type de problèmes et à l'anticiper, les autorités ont contribué à créer des organismes tels que le *Cedre* ou Centre de Documentation, de Recherche et d'Expérimentations sur les Pollutions Accidentelles des Eaux. Cet organisme, unique dans le monde, créé à la suite de catastrophiques marées noires sur les rivages bretons (c'est, en 1978, après le naufrage de l'*Amoco Cadiz* que le gouvernement décide sa création), compile les résultats de nombreuses expérimentations de lutte contre les pollutions par hydrocarbures menées à travers le monde.

Son siège est à Brest et son statut est celui d'une association type "loi de 1901". Depuis 2008, il est, dans toute l'Union européenne, le point de contact unique pour les autorités des différents pays, sur contrat de l'Agence Européenne de Sécurité Maritime (AESM) en matière d'information sur les risques dans les pollutions accidentelles par produits chimiques en mer, dans le cadre d'un réseau nouvellement fondé, Mar-Ice. Ses compétences ne découlent pas seulement de l'archivage, il acquiert aussi une réelle compétence de terrain, puisque, régulièrement, ses spécialistes sont invités à apporter leur expérience sur les échantillons et les sites pollués et, à conseiller les autorités sur les meilleures pratiques de nettoyage d'un site donné. Mais il développe aussi ses propres expériences, qui peuvent démarrer au laboratoire et se continuer à l'échelle technologique, y compris par des expériences en mer. Une aire d'expérimentation grandeur nature (une plage et un bassin profond) est déployée sur son site brestois qui regroupe la plus grande partie de son effectif. Le centre compte une cinquantaine d'employés à Brest et deux délégués basés à Toulon et aux Antilles. Son budget résulte d'un montage, à la fois institutionnel et industriel, la moitié de ses ressources émanant de subventions et de contrats passés avec les membres de l'association ou des organismes publics (Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement Durable et de la Mer) et professionnels. Depuis sa création en 1978, le *Cedre* a apporté son expérience et ses compétences lors des dernières et diverses pollutions par hydrocarbures (Erika, Prestige...). Son service assure une veille et une disponibilité 24 heures sur 24, à disposition des autorités locales, nationales et internationales. A cette vocation dans le domaine du traitement des pollutions accidentelles par les hydrocarbures, le *Cedre* a adjoint, depuis de nombreuses années une activité et une compétence dans le domaine des pollutions accidentelles d'origine chimique. Il se trouve, dans ce type d'activité, confronté à tous les problèmes que nous venons d'énumérer, parmi lesquels la diversité des formules chimiques concernées et la diversité des caractéristiques chimiques et physico-chimiques en découlant pèsent d'un poids particulier. Il utilise dans ce cadre et contribue aussi à l'élaboration de différents modèles prévisionnels du développement de la pollution en cas de déversements accidentels de substances chimiques dangereuses, modèles élaborés à la demande de diverses autorités. Leur objectif est d'obtenir des aides à la décision sous forme de logiciels en cas d'accidents impliquant des produits chimiques.

Les données nécessaires à l'obtention de telles aides sont en partie d'origine bibliographique ; on constate malheureusement qu'elles ont été rarement collectées de manière critique au sein d'une quelconque base de données, aussi scientifique soit elle, et recèlent un nombre non négligeable d'erreurs. Par ailleurs, un certain nombre de mécanismes ont mal été pris en compte –ou ne l'ont pas été - dans ces logiciels, ce qui fait que les données afférentes manquent aussi : par exemple, l'effet de la température est très mal pris en compte alors que des accidents peuvent se produire aussi bien en Inde qu'en Alaska.

Cette thèse résulte d'une collaboration entre le *Cedre* et l'Université de Bretagne Occidentale, dans le but d'essayer de trouver des moyens pour combler un certain nombre de lacunes dans les logiciels en question, en ce qui concerne essentiellement les effets de température et de salinité sur les solubilités et les propriétés non cinétiques d'étalement. Ces aspects relèvent en effet directement de la compétence du laboratoire où s'est déroulée la thèse. Les produits chimiques concernés, au nombre de quatre (Diméthylsulfure, méthacrylate de méthyle, n-butanol, méthyléthylcétone : DMDS, MAM, n-butanol, MEC) ont été pris pour certains dans une liste des 33 substances les plus fréquemment transportées dans les chimiquiers, couvrant les produits réputés les plus dangereux dans le trafic maritime et en accidentologie. Ces produits figurent donc parmi les substances prioritaires dans les listes de conventions, de directives et de règlements fixés par les autorités maritimes. D'autres ont été étudiés à la demande de fabricants (Arkéma en l'occurrence).

Contrairement à d'autres études faites au laboratoire uniquement sur des produits prioritaires, études se résumant à la collecte de données, nous avons ici essayé d'établir des modèles explicatifs et pouvant devenir prédictifs, ce qui rend nécessaire l'obtention de données précises et nombreuses. Par exemple nous avons fait une sélection de températures et de salinités nous permettant d'établir un modèle explicatif et peut-être par la suite prédictif des processus de solubilisation des différents produits étudiés. Le volume de travail nécessaire explique pourquoi nous avons limité à quatre le nombre de ces produits dont plusieurs autres propriétés ont été aussi déterminées, au laboratoire et sur la colonne d'expérimentations du *Cedre* (C.E.C.).

Ce travail n'a pas été sans lien avec le Contrat ANR (PRECODD) rattaché au projet CLARA II (2007-2010) : «Calculs Liés aux Rejets Accidentels en Méditerranée », tâche : « Etude Expérimentale des produits », labellisé par le pôle de compétitivité « Gestion du risque et vulnérabilité des territoires » (PACA et Languedoc-Roussillon). Le projet est coordonné au plan national par l'Ecole des Mines d'Alès et pour la partie physico-chimie se déroulant à Brest, par René Olier. Dans les mises au point prévues dans un avenir proche, nos travaux pourraient contribuer à compléter les données et la modélisation de mécanismes qui forment l'armature du logiciel CLARA.

Le texte de cette étude est réparti en cinq chapitres.

Le premier, de type bibliographique, présente une description du contexte de commerce maritime et de contraintes réglementaires le concernant qui ont conduit à ce travail. Suit un rappel des principaux mécanismes, physiques ou physico-chimiques qui interviennent dans le cas d'un déversement en mer et la description des paramètres que nous avons choisi d'étudier, ainsi que les raisons pour lesquelles nous l'avons fait. Enfin, nous présentons les produits sélectionnés pour notre étude, avec encore les raisons qui nous ont conduits à cette sélection, ainsi qu'un bilan des connaissances que l'on trouve dans la bibliographie les concernant.

Le deuxième chapitre contient des connaissances théoriques nécessaires ou utiles pour l'interprétation de nos résultats expérimentaux. La première partie concerne la thermodynamique de dissolution mutuelle de deux liquides, avec la prise en compte des effets de température et de salinité. La deuxième traite des conditions d'étalement statique, c'est à dire des états d'équilibre vers lesquels tend une nappe quand elle évolue une fois répandue. La troisième donne quelques équations régissant les écoulements diphasiques, utilisées pour mesurer la vitesse de dissolution d'un liquide dans l'autre lorsque des gouttes de l'un se déplacent dans une colonne de l'autre.

Le troisième chapitre décrit de façon classique toutes les méthodes physiques, physico-chimiques et analytiques utilisées.

Le quatrième chapitre présente les principaux résultats expérimentaux : solubilité, étalement, écoulement diphasique.

Le cinquième et dernier chapitre décrit et donne les résultats d'expériences moins quantitatives, concernant l'évaporation. Elles ont été réalisées dans des conditions expérimentales cherchant à mimer les conditions rencontrées sur le terrain, qui dépendent de la flottabilité du produit étudié, de sa tension de vapeur (et de sa thermodynamique de mélange) et de sa cinétique de solubilisation. Ce chapitre contient aussi des données de masse volumique à différentes températures pour les quatre produits. Il donne également quelques indications sur le vieillissement "chimique" des substances étudiées.

Chapitre I. Etude bibliographique

I. Introduction

Le but de notre étude est donc de contribuer à caractériser le comportement et le devenir des produits chimiques dans l'hypothèse d'un rejet accidentel en mer (produit flottant, coulant, évaporant et ou soluble), avec comme principal objectif de pallier l'insuffisance des données actuellement disponibles sur ces produits ; la conséquence de cette démarche devrait être d'aider à prévoir rapidement et de façon fiable leurs comportements en cas de déversement accidentel en mer. Elle consiste d'abord à définir tous les paramètres physico-chimiques essentiels à connaître pour déterminer le comportement d'un produit en phase aqueuse, puis à valider ce comportement à l'aide d'un travail expérimental où ces paramètres seront caractérisés en tenant compte de l'environnement marin ; l'attention se portera particulièrement sur l'hydrosolubilité dans différentes conditions de température et de salinité de la phase aqueuse avec, en complément, l'étude de la cinétique de solubilisation, caractérisée lors d'un trajet au sein d'une colonne d'eau de mer. La stabilité du composé dissous sera étudiée, ainsi qu'un certain nombre d'autres propriétés comme l'étalement ou la volatilité, qui ne figurent pas encore dans les textes réglementaires.

II. Transport maritime des produits chimiques en milieu marin et réglementation.

II.1. Transport maritime des produits chimiques.

Le transport maritime est la seule solution pour déplacer de très grandes quantités de marchandises diverses sur de longues distances. A titre d'exemple, il existe 110 entreprises et plus de 1 400 navires qui sont opérés par des compagnies françaises dont 700 navires sous pavillon français. Les entreprises maritimes françaises emploient 12 500 navigants et 15 500 personnels sédentaires dans le monde entier (pour la seule France cela représente 11 000 navigants et 8 500 sédentaires). 12 millions de passagers sont transportés par voie de mer ainsi que 7 milliards de tonnes de marchandises. De plus, 72 % des importations et exportations de la France s'effectuent par le mode maritime (Armateurs de France, 2010).

Les routes maritimes, chemins suivis par les navires qui parcourent les mers du globe, sont des couloirs virtuels de quelques kilomètres de large, définis en fonction des points de passage obligatoires (canaux, détroits), des contraintes physiques (force des courants, profondeur, présence de récifs) et des frontières politiques. La localisation de la production et les lieux de consommation conditionnent les échanges internationaux et par là même, les routes maritimes les plus empruntées. En 2007, les principaux exportateurs et importateurs de produits chimiques étaient l'Europe, les Etats-Unis, le Japon et la Chine (Figure I.1). L'intensification du commerce international au cours de ces dernières années a engendré une augmentation de plus de 40% en volume du trafic maritime. La localisation de l'UBO (Université de Bretagne Occidentale) nous incite à préciser que le trafic en Manche est passé de 30 millions de tonnes en 1989 à 150 millions de tonnes en 2000 (facteur cinq en douze ans) et qu'un navire transportant des marchandises dangereuses ou polluantes passe toutes les 30 minutes au large d'Ouessant, soit 17 000 navires par an (Armateurs de France, 2010).

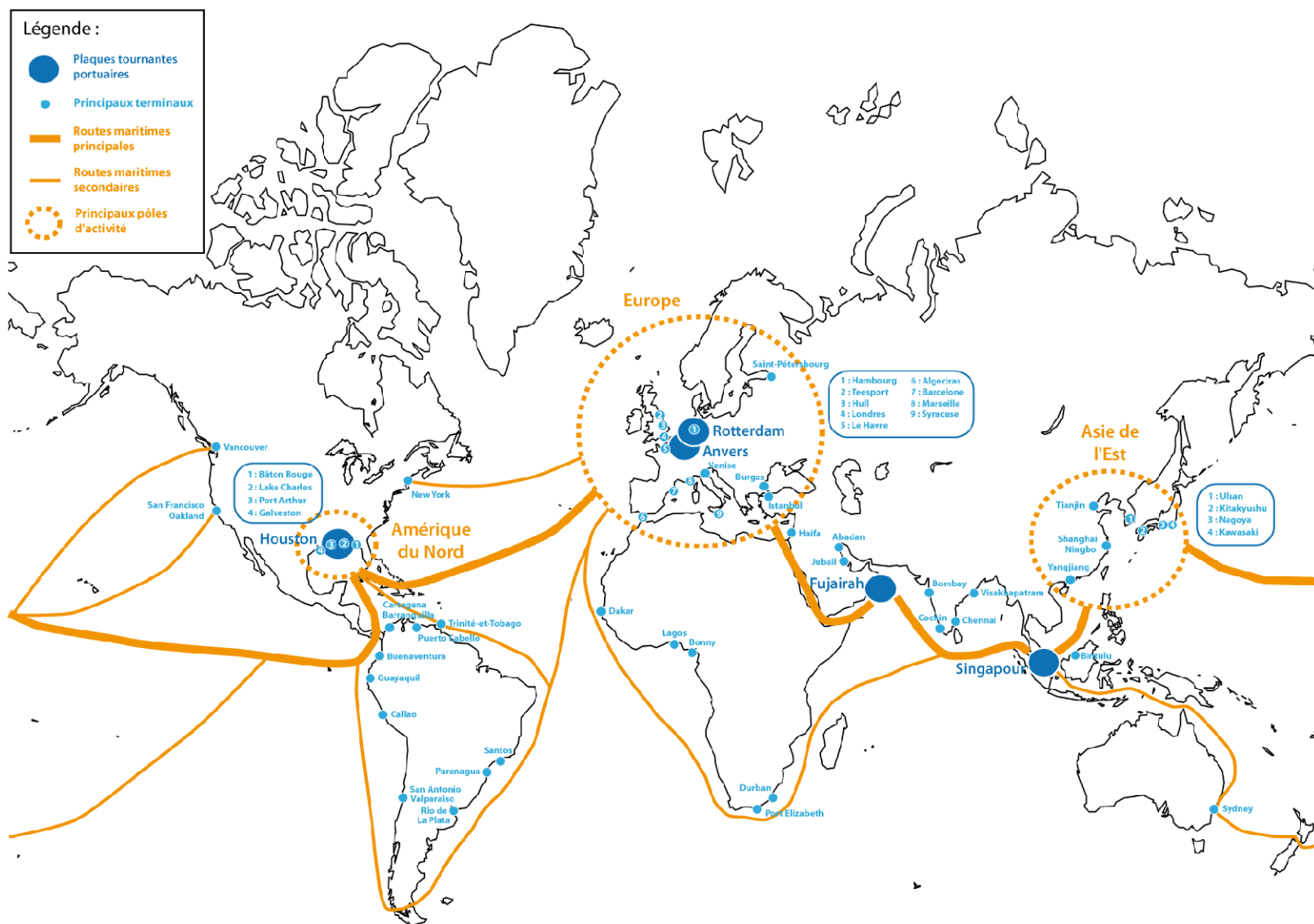


Figure I.1. Routes maritimes et terminaux portuaires les plus fréquentés pour le transport des produits chimiques en 2008.

Cette augmentation du trafic mondial entraîne inévitablement un accroissement du risque de déversements accidentels pouvant causer de graves dommages environnementaux dans les océans (Le Dehevat, 2000 ; Mamaca et coll., 2009). A titre d'exemple au niveau mondial, le *Cason* en 1987, transportant des produits toxiques, s'est échoué sur les côtes espagnoles (Marchand et Kentin, 1997). Sa cargaison a explosé, entraînant d'importantes émanations de gaz toxiques. Cet accident n'est pas un cas isolé, on peut citer également l'*Anna Broere* en mai 1988 contenant 200 tonnes (T) d'acrylonitrile et 118 T de dodécylbenzène, l'*Alessandro Primo* en 1991 contenant 550 T d'acrylonitrile et 2 000 T de 1,2-dichloroéthane, le *Rosa M* en 1997 contenant 70 T de matière dangereuse, le *Ievoli Sun* en octobre 2000 avec 4 000 T de styrène, 1 000 T d'isopropanol et 1 030 T de méthyléthylcétone, le *Bow Eagle* en août 2002 avec 200 T d'acétate d'éthyle et, plus récemment, l'*ECE* en janvier 2006 avec 10 000 T d'acide phosphorique. A côté de ces déversements de produits chimiques purs, on trouve également un grand nombre de déversements d'huiles végétales et animales qui sont, selon MARPOL (MARine POLLution, voir paragraphe II.2 et (MARPOL, 2008)), également considérées comme des substances dangereuses. C'est ainsi qu'en 1978, la fuite répétée d'huile de colza dans le port de Vancouver s'est traduite par l'engluement de quantité d'oiseaux (Mc Kelvey et coll., 1980). En 1991, une importante pollution par huile de tournesol (1 500 T), occasionnée par le naufrage du *Kimya*, fut responsable d'une surmortalité des moules (Mudge et coll., 1993, 1995). Enfin, en 1997, l'*Allegra*, transportant 900 T d'huile de palmiste, en a déversé 250 T le long des côtes de la Manche (Le Goff et Marchand, 1998). Les produits pétroliers n'étant pas l'objet de notre étude, nous ne faisons pas ici mention des trop nombreux accidents de pétroliers.

Cependant, le transport maritime s'impose comme une solution au transport durable. Développer les autoroutes de la mer est la proposition concrète apportée en France au Grenelle de l'environnement pour atteindre les objectifs de report modal (remplacement des modes de transport terrestres, en particulier routier, par le transport maritime). Le transport maritime dispose en effet d'une capacité inégalée (un porte-conteneurs de 10 000 boîtes équivaut à la capacité de 5000 camions), de conditions de mise en œuvre efficaces et de délais rapides. Compte tenu de sa dimension internationale intrinsèque, la sécurité des transports maritimes est réglementée par plusieurs agences des Nations Unies réglementation dont nous allons rappeler certains éléments concernant les produits chimiques dans le paragraphe suivant.

L'évolution de la réglementation internationale en matière de sécurité maritime, les exigences légitimes des chargeurs et en conséquence, une prise de conscience des armateurs de la nécessité de mieux respecter les règles de sécurité maritime ont contribué à rendre la mer plus sûre (Armateurs de France, 2010), mais bien des inconnues persistent et notre travail essaie de contribuer à en élucider certaines.

II.2. Principales classifications des produits chimiques.

De manière à mieux identifier les risques que peuvent représenter certains produits chimiques transportés par mer, la notion de Substance Nocive et Potentiellement Dangereuse (ou SNPD) a vu le jour en 2000. Ainsi, est considérée comme SNPD toute substance autre qu'hydrocarbure qui, si elle est introduite dans le milieu marin, risque de mettre en danger la santé de l'homme, de nuire aux ressources biologiques marines, de porter atteinte à l'agrément des sites ou de gêner toute autre utilisation légitime de la mer. Dans le monde maritime, l'appellation SNPD est peu utilisée, on lui préfère le sigle anglais HNS, pour *Hazardous and Noxious Substance*.

De multiples classifications des SNPD sont possibles suivant l'angle de vue qu'on voudra privilégier, comme le danger pour l'homme ou le comportement dans l'eau. Mais d'autres critères existent comme le mode d'obtention, la destination finale et la nature chimique. Parmi les multiples choix possibles, trois catégorisations sont particulièrement importantes en matière de pollution marine : la classification MARPOL de l'Organisation Maritime Internationale (OMI), les profils de risques réalisés par le groupe d'experts de l'Organisation Maritime Internationale (*Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environment Protection - GESAMP*) et le système standard européen de classification du comportement des produits chimiques déversés en mer (*Standard European Behaviour Code – SEBC*). (Girin et Mamaca, 2010).

Ainsi un produit chimique liquide ne pourra pas être transporté en vrac, c'est-à-dire dans une ou plusieurs cuves d'un chimiquier, sans avoir été au préalable référencé au travers de ces trois catégorisations. Cette réglementation de l'OMI a pour objectif de couvrir l'ensemble des pollutions susceptibles d'être engendrées depuis les navires et leur cargaison et, elle permet de regrouper les substances liquides en quatre catégories (MARPOL, 2007) :

- catégorie X : risques graves pour les ressources marines, la santé humaine et/ou les autres utilisations de la mer justifiant une interdiction de déversement dans l'environnement marin.
- catégorie Y : risques pour les ressources marines, la santé humaine et/ou les autres utilisations de la mer justifiant une limitation sur la qualité et la quantité du déversement dans l'environnement marin.
- catégorie Z : risques mineurs pour les ressources marines, la santé humaine et/ou les autres utilisations de la mer justifiant des restrictions moins rigoureuses à la qualité et à la quantité du déversement dans l'environnement marin.
- Autres Substances **OS** (« Other Substances »), produits chimiques liquides n'entrant pas dans les catégories X, Y ou Z, considérés comme ne présentant aucun risque pour les ressources marines, la santé humaine et/ou les autres utilisations de la mer.

Cette classification, en s'appuyant sur le code SEBC (Bonn Agreement 1994 et 2000), tient donc compte du comportement des produits en cas de déversement accidentel en mer, c'est-à-dire de la manière dont il va évoluer dans les premières heures, une fois en contact avec l'eau. Prévoir ce comportement est une des étapes-clés dans l'élaboration de la réponse antipollution. Dans ce but, le code SEBC permet de déterminer le comportement théorique d'une substance en fonction de ses propriétés physico-chimiques puis de la classer dans une des cinq grandes familles : gazeux, évaporant, flottant, soluble ou coulant (Figure I.2). La plupart du temps, une substance n'a pas un seul mais plusieurs comportements du fait de sa nature et/ou des processus environnementaux (vents, houle...).

Les propriétés physico-chimiques prises en considération par le code SEBC sont au nombre de quatre, à savoir :

- Densité (au sens de masse volumique) : un produit déversé en mer flotte si sa densité est inférieure à celle de l'eau de mer ; autrement il percole dans la colonne d'eau, voire si l'écart de densité est suffisante, il sédimente sur le fond.
- Pression de vapeur : elle est utilisée uniquement pour les liquides et, si elle est inférieure à 0.3 kPa, une substance flottante n'aura pas tendance à s'évaporer. Au-dessus de 3 kPa, l'évaporation est considérée comme rapide. Une substance dissoute s'évapore si la pression de vapeur est supérieure à 10 kPa.

- Solubilité : c'est la quantité maximale d'un corps pouvant être dissoute par kilogramme d'un solvant donné. Les substances sont considérées comme insolubles quand la solubilité est inférieure à 10 g.kg⁻¹ pour les liquides et 100 g.kg⁻¹ pour les solides. Le procédé de dissolution est prédominant au-delà d'une solubilité de 50 g.kg⁻¹ pour les liquides et de 1 000 g.kg⁻¹ pour les solides.
- Viscosité : elle est utilisée pour différencier les liquides flottants, ne se prêtant pas à une évaporation rapide, ou qui se dissolvent (caractérisés par une viscosité cinématique inférieure à 10 cSt = 10⁻⁵ m² s⁻¹), des produits flottants persistants, dont la viscosité est supérieure à 10 cSt.

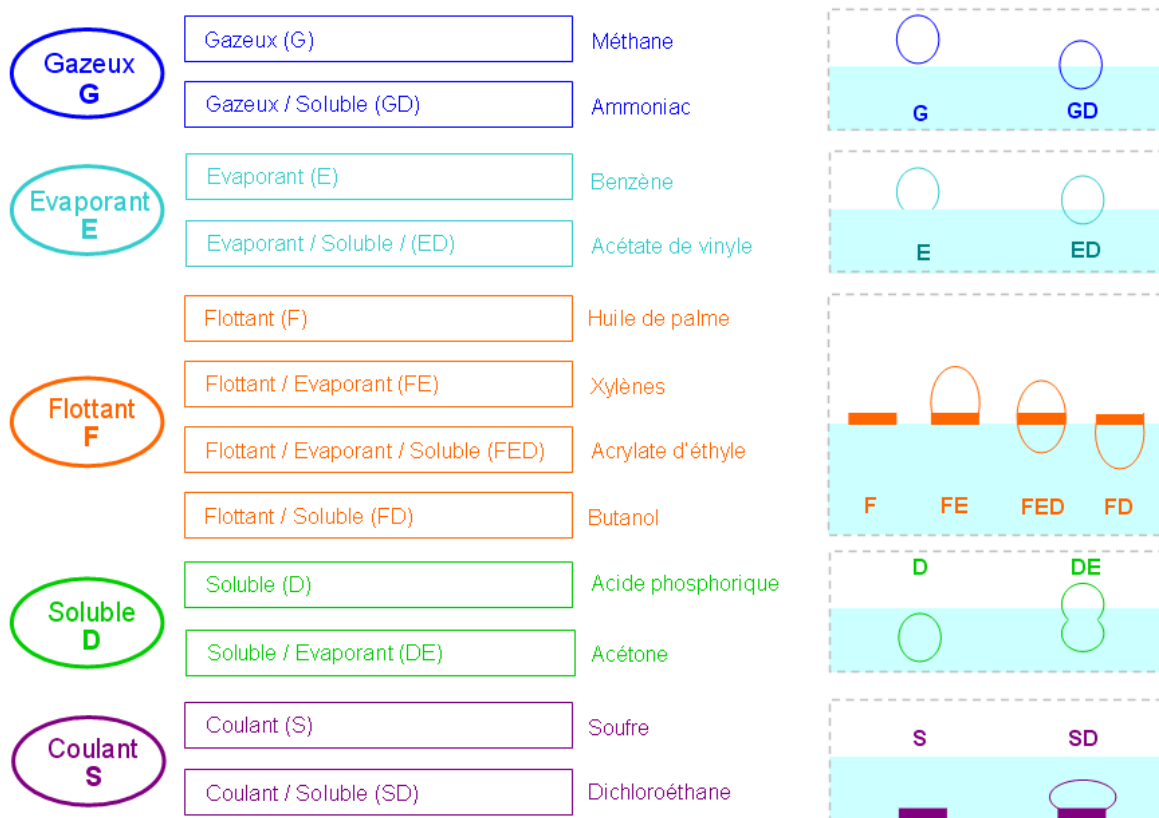


Figure I.2. Les différents types de comportement des substances déversées dans l'eau selon le code SEBC.

Cependant, le code SEBC a ses limites. En effet, il est basé sur des expériences menées en laboratoire sur des produits purs à une température de 20°C dans de l'eau douce. De telles conditions sont souvent bien éloignées de la réalité rencontrée lors d'accidents en mer et, le comportement réel du produit dans l'environnement peut se révéler très différent de celui du laboratoire. Le code SEBC doit donc être utilisé avec précaution, mais il reste un précieux outil dans le processus de définition des stratégies de lutte antipollution. Cette ambiguïté est la principale justification de ce travail qui vise pour quatre produits chimiques choisis selon des critères précis à caractériser aussi complètement que possible leur comportement en mer, c'est-à-dire leur répartition au sein des compartiments de l'écosystème à savoir l'atmosphère, la surface de l'eau, la colonne d'eau et le fond marin.

III. Caractérisation des transferts et des paramètres physico-chimiques déterminants.

La notion de « transfert » est couramment utilisée dans le cas des produits déversés en mer pour décrire les déplacements et manifestations qu'ils peuvent effectuer dans la sphère marine (flottaison, étalement, dissolution ou coulage), l'atmosphère (évaporation), la sphère terrestre (étalement, collage, ruissellement), ou entre chacune de ces sphères (Figure I.3). (Cedre, 2007).

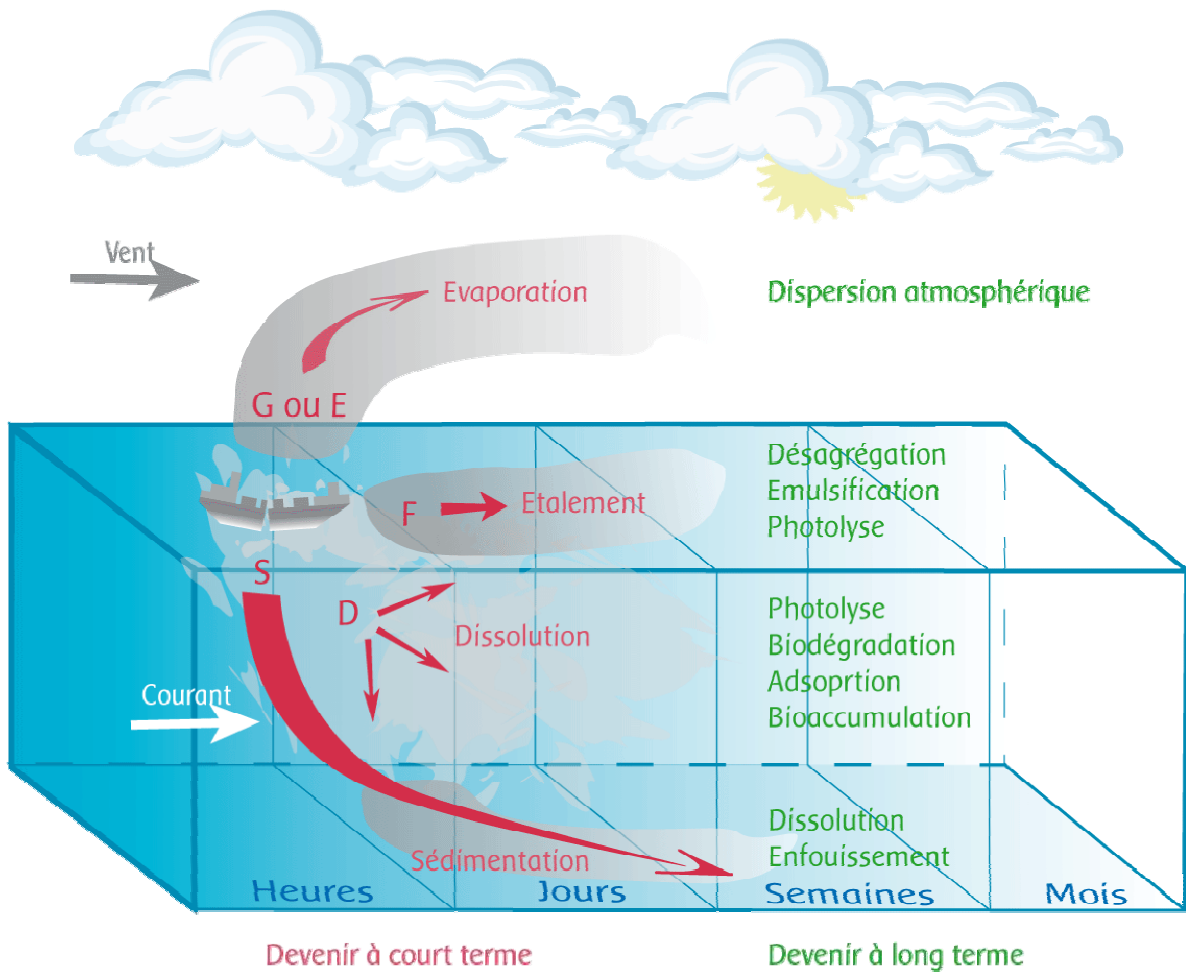


Figure I.3. Comportement des produits chimiques déversés en surface.

IV. Paramètres physico-chimiques étudiés dans le cadre de notre étude pour la classification SEBC.

IV.1. Solubilité.

La solubilité est la faculté d'une substance à passer en solution. Elle s'exprime généralement en g L^{-1} ou en g kg^{-1} . La solubilité d'un composé ionique ou moléculaire, appelé soluté, est la concentration maximale (en moles par litre) de ce composé que l'on peut dissoudre ou dissocier dans un solvant, à une température donnée. La solution ainsi obtenue est alors saturée. La solubilité aqueuse est un paramètre particulièrement important pour l'évaluation de la division environnementale de différents composés. Dans la littérature, il a été mentionné que les basses hydrosolubilités des corps dissous peuvent être modifiées par la présence d'un autre corps dissous tels que des sels ou en augmentant la température (Noubigh et coll., 2008). On peut observer deux phénomènes opposés liés aux changements de la solubilité : l'augmentation de la solubilité avec la salinité (salting in) et la diminution de la solubilité quand la salinité augmente (salting out) (Singh et coll., 2004 ; Soto et coll., 2004). D'une part, une croissance de la température favorise le plus souvent la solubilité aqueuse sur la gamme des températures rencontrées sur la surface de terre et de l'environnement (Covarrubias-Cervantes et coll., 2005 ; Grant et coll., 1984). Dans notre étude, nous démontrerons l'effet de la température et de l'addition de sel sur la solubilité (Noubigh et coll., 2007), et cela pour quatre composés chimiques ayant des solubilités différentes.

Les comportements de solubilité ont été l'objet de plusieurs types d'études parmi lesquelles certaines concernent la physiologie humaine et la géologie. Pendant plusieurs années, l'attention a été concentrée sur la solubilité des gaz tels que l'oxyde de carbone et l'oxygène dans les eaux pures aussi bien que dans les eaux salées, ou encore dans le sang humain (Hefter, 2003 ; Sandler, 2006), ainsi que sur la dissolution et la précipitation des composés, comme par exemple la répartition du carbonate de calcium (calcite, aragonite) entre roches et eau (Sri Krishnan Yadav et Chakrapani, 2006 ; Sherman et Barak, 2000). L'attention a été récemment concentrée sur les résultats physiques des cargaisons accidentellement déversées lors d'un naufrage ou de tout autre événement de mer (Shaw et Maczynski, 2006 ; Sadiki et coll., 2006).

Il est intéressant de s'interroger sur leur devenir : quelle sera la quantité de produit chimique qui va disparaître, par quel processus, et donc quelle sera celle qui restera, et sous quelle forme ? Et quelle serait l'influence de la température et de la salinité ? Quelle est son évolution dans le temps ? (Privat, 2009).

On trouve aussi dans la littérature beaucoup de descriptions sur la façon dont la solubilité dépend de la salinité d'une part (Setchenov, 1889 ; Gross, 1933) et de la température d'autre part (Hefter, 2003 ; Sandler, 2006 ; Prigogine et Defay, 1969). On peut en conclure que les sels dissous ont un net effet sur la solubilité mais que celle-ci est moins influencée par la température : elle varie peu avec la température dans la gamme de 10 à 30°C pour les liquides organiques qui sont en général peu solubles à la température ambiante (Banerjee, 1984). Cependant la connaissance de ces effets n'est pas entièrement maîtrisée et une équation thermodynamique détaillée rapportant la solubilité à la température et à la salinité est difficile à trouver dans la littérature (Copin-Montégut, 2002). Or, la solubilité dans l'eau d'un produit chimique est une caractéristique importante pour établir la potentialité du mouvement d'un produit chimique et la distribution dans l'environnement. Il peut affecter l'adsorption et la désorption sur des sols et l'évaporation ou la solubilisation dans les systèmes aquatiques (Page et coll., 1999).

IV.2. Propriétés de surface. Etalement.

Le paramètre appelé tension de surface ou énergie d'interface ou bien encore énergie de surface découle d'une force qui existe au niveau de toute interface entre deux milieux différents (entre un solide et un liquide, ou un liquide et un gaz, ou un solide et un gaz). La tension entre des milieux identiques - deux solides, deux liquides, ou également entre un liquide et un solide - est généralement appelée tension interfaciale alors qu'on trouve souvent l'expression « tension superficielle » pour l'interface liquide-gaz. La tension superficielle est un phénomène provoqué par les forces cohésives entre les molécules du liquide. C'est un effet qui se produit sur le film extérieur d'un liquide et qui lui permet de se comporter comme une feuille élastique (Erbil, 1997 ; Butt, 2003). Généralement la tension de surface est mesurée en mN m^{-1} ou mJ m^{-2} selon la manière dont elle est définie (Bartell et Zuidema, 1936). Nous donnerons une définition précise de ce paramètre dans le chapitre III.

La connaissance de la tension superficielle est utile pour beaucoup d'applications et permet de comprendre comment une substance se comporte vis-à-vis d'une interface, aussi bien chimiquement que physiquement. Elle peut être employée pour déterminer la qualité de nombreux produits industriels tels que des peintures, produits de jet d'encre, détergents, produits de beauté, pharmaceutiques, lubrifiants, pesticides et produits alimentaires. En outre, l'étude de la tension de surface peut avoir un effet plus approfondi et plus précis dans les processus industriels tels que l'adsorption, la distillation et l'extraction (Anwar-ul-Haq et coll., 2006 ; Queimada et coll., 2004).

Beaucoup de méthodes ont été établies pour mesurer la tension de surface des liquides telles que la mesure de l'ascension capillaire, les méthodes de l'anneau de Lecomte du Nouÿ, de la lame de Wilhelmy ou encore les méthodes de la goutte posée ou de la goutte pendante. Le choix de la méthode dépend de la nature et de la stabilité du liquide mesuré. La mesure conditionne la précision, la fiabilité et le coût de l'appareillage (Lee et coll., 2008).

La théorie étudiant la forme d'une goutte d'un liquide ou d'une bulle d'un gaz (phase 1) flottant à l'équilibre à une interface horizontale séparant deux fluides (essentiellement deux liquides) a été présentée et validée (Princen et Mason, 1965).

Les propriétés de surface sont aussi fortement caractérisées par la notion d'angle de contact. La mesure d'angle de contact rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité. La méthode consiste à mesurer l'angle de la tangente au profil d'une goutte déposée sur le substrat, avec la surface du substrat. L'angle de contact est un paramètre important en science de surface (Lam et coll., 2001). Sa mesure permet la discrimination de la nature polaire ou apolaire des interactions à l'interface liquide solide. Elle permet de connaître l'hydrophobicité d'une surface solide ou liquide. Dans la littérature (Zisman, 1964 ; Kwok et Neumann, 1999), il a été de plus bien établi que des mesures d'angle de contact peuvent être employées dans le calcul des tensions interfaciales. Depuis toujours, de nombreuses techniques (Zisman, 1964 ; Li et Neumann, 1992 ; Kwok et Neumann, 1999 ; van Oss et coll., 1988) ont été employées pour mesurer l'angle de contact ; la plupart des interprétations utilisent l'équation dérivée par Thomas Young en 1805 (Young, 1805). Nous développons certains aspects de ces méthodes et de ces interprétations dans les chapitres II, III et IV.

IV.3. Evaporation.

La pression de vapeur d'un liquide pur est la pression exercée par les molécules de gaz au-dessus du liquide. Elle se mesure dans un système fermé à l'équilibre. Un liquide est d'autant plus volatil que sa pression de vapeur est grande. Pour la plupart des expérimentations, la détermination de l'évaporation ou de la pression de vapeur repose sur l'établissement du diagramme de distillation.

Dans notre cas, pour des mesures de sécurité toxicologique en rapport avec nos produits chimiques étudiés, nous avons préféré définir l'évaporation par l'étude de la cinétique de l'évolution massique de plusieurs prises d'essai (méthode par pesée).

En effet, depuis les articles de référence écrit par Hertz (Hertz, 1882) et Knudsen (Knudsen, 1915) les méthodes cinétiques ont été employées couramment dans la modélisation de l'évaporation, de la condensation et d'autres processus de transfert. Nous avons comme exemple Schrage (Schrage, 1953) qui a fait une étude théorique de transfert de masse d'interface ainsi que les travaux de Lotfi (Lotfi, 1993) qui s'est concentré sur l'étude de l'équilibre des phases et sur l'évaporation.

IV.4. Masse volumique (« densité » par usage d'un anglicisme).

La masse volumique (ou masse spécifique) représente le poids d'un produit par unité de volume. Elle s'exprime en kg par m³ dans le système international, ce qui revient à des g dm⁻³ ou g L⁻¹. La densité au sens français du terme est aussi une donnée physico-chimique. Il s'agit cependant d'une valeur relative qui est le rapport entre la masse d'un litre de produit à celle d'un litre d'eau à 4 °C. La masse volumique ou « densité » au sens anglo-saxon du terme dépend de la température. On trouve des données de « densité » en g ml⁻¹ à 20 °C. Si la « densité » d'un produit, peu soluble dans l'eau, est inférieure à 1 g ml⁻¹, masse volumique ou de l'eau pure à 20 °C, le produit flottera. Par contre, si elle est supérieure à 1 g ml⁻¹, le produit coulera. Ces renseignements sont utiles pour prévoir le comportement d'un produit en cas de fuite ou d'accident. La détermination de la masse volumique sert, dans de nombreux domaines, à évaluer certaines propriétés d'un produit ou d'une substance.

Elle est accomplie sur la base du principe d'Archimède (méthode de la flottabilité), selon lequel tout corps plongé dans un fluide reçoit de la part de celui-ci une poussée verticale ascendante égale au poids du volume de fluide déplacé. En utilisant un corps de volume connu suspendu au capteur de force d'une balance de densité, on peut ainsi calculer la masse volumique des solides, des substances visqueuses et pâteuses et des liquides.

Parmi les diverses propriétés physico-chimiques, la densité a probablement été la plus largement étudiée (Canongia Lopes et coll., 2005 ; Dzyuba et Bartsch, 2002 ; Harris et coll., 2005 ; Seddon et coll., 2002 ; Tokuda et coll., 2004 ; Troncoso et coll., 2006). Dans notre étude, nous avons suivi l'évolution de la masse volumique des composés chimiques en fonction de la température. Pour cela, nous avons utilisé un appareil spécifique de type PAAR qui est doté d'un double affichage de température et de masse volumique.

IV.5. Stabilité Chimique.

La stabilité chimique telle qu'elle a été étudiée dans notre cas est la caractérisation d'une éventuelle dégradation chimique des produits purs ou dilués dans une eau pure ou saline afin de définir le produit des réactions chimiques et l'apparition de nouvelles molécules. Nous avons choisi la RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) pour le suivi de la dégradation chimique de nos composés et, plus précisément nous nous sommes intéressés au proton. La dégradation d'une molécule ne se résume pas à la simple destruction de cette dernière, elle peut aussi consister en son réarrangement en une autre molécule (Kadoura et coll., 1993).

V. Choix et caractéristiques des produits chimiques étudiés.

V.1. Sélection des produits chimiques.

Les produits chimiques retenus dans le cadre de cette thèse ont été sélectionnés à partir de critères bien précis. Ils doivent être transportés de façon intensive aussi bien en terme de fréquence qu'en termes de tonnage, doivent déjà avoir fait l'objet de déversements accidentels en milieu marin et doivent être reconnus comme pouvant avoir un impact sur l'écosystème aquatique.

Nous avons aussi effectué un recoupement avec la liste officielle des produits les plus transportés dans le monde – en quantité et en fréquence- définie par le GESAMP (Scientific Aspects of Marine Environmental Protection). Les produits répertoriés ainsi doivent aussi présenter une facilité d'approvisionnement et de manipulation (GESAMP, 1989) Finalement, les produits chimiques choisis pour cette étude ont été sélectionnés à partir d'un projet financé par l'Union Européenne, le projet HASREP, qui tient compte de ces contraintes et également du fait de l'intérêt montré par l'industrie chimique notamment Arkema.

Le projet HASREP, N° 07.030900/2004/393949/SUB/A5, porté par l'alliance d'intérêts régionaux maritimes en Europe (AMRIE) a été réalisé en partenariat avec le TNO (Hollande) et le Centre de documentation, de recherche et d'expérimentations sur les pollutions accidentelles des eaux (*Cedre*, France). Ce projet avait pour objectifs d'obtenir, à une date donnée, une image du trafic maritime dans les eaux européennes afin de tirer des conclusions sur la nature et le volume des cargaisons transportées (identification des 100 substances chimiques les plus transportées), et ainsi, émettre des recommandations en termes de protection des zones sensibles et de proposer des réponses opérationnelles en cas de déversement accidentel à partir de scénarios réalistes.

L'industrie chimique ne cesse de faire évoluer ses processus de synthèse notamment en remplaçant de nombreux solvants organiques classiques reconnus comme étant toxiques, nocifs, voire pour certains d'entre eux, carcinogènes à l'image du tétrachlorure de carbone (Brennecke, 2001, Huddleston, 1998, Welton, 1999, Wilkes, 2004). Cette tendance a donc également été prise en considération lors de la sélection des produits chimiques à étudier notamment en échangeant avec la société Arkema.

Dans notre étude, nous nous sommes donc concentrés sur le DiMéthylDiSulfure (DMDS), MéthAcrylate de Méthyle (MAM), le n-Butanol et la 2-butanone ou MéthylEthylcétone (MEC). Ce sont des produits organiques ayant de nombreuses utilisations industrielles et, de ce fait, sont fréquemment transportés par voie maritime en grandes quantités. Pour le MAM, 132 766 tonnes/an sont transportés, 112 047 pour la MEC et 129 649 pour n-butanol (les valeurs moyennes sont issues du projet HASREP (2005). Pour le DMDS, elles sont confidentielles et elles restent la propriété de la société Arkema (*Cedre*, 2008).

Nous avons choisi des produits différents (soufré, possédant des fonctions cétone, alcool...), de plus, nous avons opté pour des produits ayant des solubilités différentes (très peu solubles jusqu'à très solubles) de façon, par exemple, à pouvoir comparer (chapitre IV, § II.1.2) nos données avec des études effectuées par d'autres auteurs au sujet du rôle des fonctions chimiques contenues dans les molécules étudiées sur des facteurs comme la constante de Setchenov (Nirmalakhandan et Speece, 1988 ; Treiner, 1981), et aussi pour tester la validité de nos approximations sur une gamme de solubilités relativement étendue.

V.2. Propriétés physico-chimiques des produits chimiques.

V.2.1. DiMéthylDiSulfure (DMDS).

Le DiMéthylDiSulfure (DMDS) est un liquide jaune pâle d'odeur putride. C'est un composé organique volatil, facilement inflammable, nocif pour l'homme mais ceci à des concentrations largement supérieures à son seuil olfactif qui est très bas.

Le DMDS, produit de la thiochimie d'Arkema (Arkema, 2007), trouve des applications dans différents domaines industriels dont la pétrochimie et le raffinage du pétrole. Le DMDS est le marqueur de « gaz de ville » butane, propane. Il est utilisé dans les raffineries en tant qu'agent sulfurant ou agent d'activation des catalyseurs dans les unités d'hydrotraitement indispensables pour l'élimination du soufre, de l'azote et des métaux des coupes pétrolières. En pétrochimie, il intervient pour retarder le dépôt de coke dans les tubes haute température des fours de vapocraquage afin d'inhiber la formation de monoxyde de carbone qui perturbe le procédé de purification de l'éthylène.

En métallurgie, il est utilisé pour ses propriétés anticorrosives. Sa grande efficacité en tant que nématicide fait du DMDS un substitut potentiel du bromure de méthyle dans l'agriculture. Il est également utilisé comme intermédiaire chimique pour la fabrication de pesticides.

La croissance du marché mondial du DMDS est directement liée au développement de la pétrochimie et au durcissement des normes de teneur en soufre des carburants automobile, essences et gasoils. Avec cette nouvelle augmentation du marché potentiel, Arkema, leader mondial du DMDS est déterminé à anticiper l'évolution du marché de ce produit en adaptant ses capacités de production à la demande mondiale (Arkema, 2007).

La synthèse du DMDS est effectuée par plusieurs méthodes. Une méthode particulièrement efficace et économique est l'oxydation du méthyl-mercaptan par le soufre, catalysée par des agents organiques ou inorganiques, homogènes ou hétérogènes. Cette réaction de synthèse est accompagnée d'un dégagement de sulfure d'hydrogène et de polysulfures diméthyliques ($\text{CH}_3\text{-S}_x\text{-CH}_3$) avec un grade de soufre, x , égal ou supérieur à 2 (Arkema, 2007). Le brevet européen 0.446.109 décrit un processus de préparation comportant deux régions de réaction séparées par une région intermédiaire de décarburation et suivies d'une région de distillation. Ce processus conduit à de bons rendements et une sélectivité pour le DMDS. Il a cependant comme conséquence la formation de faibles quantités de méthyl-mercaptan ainsi que de traces de diméthylsulfure.

La nature soufrée du DMDS et la présence de ces impuretés volatiles rendent l'odeur du produit très désagréable et agressive. Cette forte odeur est considérée comme une cause significative de gêne pendant la manutention de ce produit par des utilisateurs (Arkema, 2007).

Le diméthylsulfure est un composé nocif par inhalation et par ingestion. C'est un composé facilement inflammable dont les fumées sont irritantes et toxiques. La substance se décompose à 390°C en produits inflammables et toxiques (oxydes de soufre, monoxyde de carbone, dioxyde de carbone, sulfure d'hydrogène, méthylmercaptan, et sulfure de diméthyle).

Les vapeurs de diméthylsulfure forment des mélanges explosifs avec l'air. Les vapeurs sont plus lourdes que l'air et peuvent s'accumuler dans les dépressions. Le chauffage des contenants induit également un risque d'explosion (Diméthyl disulfure, 2007).

Les principales propriétés physico-chimiques du diméthylsulfure données par la bibliographie sont présentées dans le tableau I.1.

Point de fusion	- 84,7 °C*
Point d'ébullition	109,5 °C (Chimedit, 2006)
Température critique	333 °C (Yaws, 1999)
Densité relative (eau = 1)	1,063 à 20 °C*
Densité de vapeur relative (air = 1)	3,25*
Solubilité en eau douce	Insoluble*
Solubilité en eau de mer	Non connue*
Pression / Tension de vapeur	2,93 kPa (mbar) à 20°C* 3,83 kPa (mbar) à 25 °C ^Δ
Viscosité à 20 °C	0,62 mPa s*
Seuil olfactif	8 – 10 ppb*
Constante de Henry	1.21x10 ⁻³ atm m ³ mole ⁻¹ à 20 °C ^Δ 0,001225 atm m ³ mole ⁻¹ *
Masse molaire	94,2 g mole ⁻¹ *
Limite d'inflammabilité	300 °C*
Limite d'explosivité en volume (% dans l'air)	
Limite inférieure	1,1 % ou 11000 ppm*
Limite supérieure	16 % ou 16000 ppm*

* : source = ARKEMA, 2005 et 2006.
^Δ : source = CCOHS, 2006

Tableau I.1. Caractéristiques physico-chimiques du DMDS.

Nous pouvons déduire à partir de ces caractéristiques physico-chimiques, que le DMDS déversé sur le sol, disparaîtra par volatilisation. Les vapeurs étant beaucoup plus denses que l'air, elles se propageront dans l'atmosphère au niveau du sol avec un risque d'explosion en cas de point chaud. Déversé à la surface de l'eau (eaux intérieures et eau de mer), il coule en grande partie et s'accumule sur le fond. La partie restant en surface va s'évaporer et, cette évaporation sera d'autant plus importante que l'agitation de surface sera forte et que la profondeur du milieu sera faible.

Ce produit est identifié comme étant peu soluble (en quantité par unité de volume d'eau), bien qu'il se dissolve très rapidement et il est considéré comme non bioaccumulable (*Cedre*, 2007).

V.2.2. MéthAcrylate de Méthyle (MAM).

Le MéthAcrylate de Méthyle ou ester Méthylique de l'Acide Méthacrylique (MAM), de formule chimique semi-développée $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{-CO-O-CH}_3$, est un liquide incolore à la température ambiante, d'odeur marquée et aux multiples applications industrielles. Il est, en effet, utilisé pour la fabrication de nombreux produits à base de matières plastiques ou de caoutchoucs synthétiques : peintures, encres, colles, verres organiques, produits dentaires et orthopédiques. C'est aussi un intermédiaire de synthèse organique, pour la préparation d'acide méthacrylique et de méthacrylates supérieurs (source: INRS, fiche toxicologique FT 62, 2008). C'est un composé très réactif qui se polymérise facilement à la température ambiante. La polymérisation est provoquée ou accélérée par la chaleur, la lumière, le contact avec des initiateurs (produits oxydants comme les peroxydes et les nitrates, bases ou acides forts, oxyde de fer), cette réaction est exothermique. Pour éviter la polymérisation, les produits commerciaux sont stabilisés par addition d'un dérivé phénolique et stockés dans des récipients en acier inoxydable ou en aluminium. Le produit «Arkema», faisant l'objet de cette étude, était conditionné en bidon d'aluminium et stabilisé par du p-méthoxyphénol (MEHQ) à une teneur de 15 à 20 ppm et devait être conservé à une température inférieure à 30°C. En 1993, la production s'élevait à 600 kT/an (milliers de tonnes par an) et la production mondiale a été estimée à 3,2 millions de T/an en 2005. Le transport par mer est très utilisé et s'élève à 160 kT/an (Arkema, 2008).

Le MAM est nocif (irritant) et les recommandations des fiches de sécurité sont à prendre très au sérieux. Il peut être absorbé par voie digestive, percutanée et par inhalation. La demi-vie d'élimination, sous forme de CO_2 (par voie respiratoire) et de méthanol dans l'urine, à la suite de son hydrolyse par les carboxylestérases sériques, est de l'ordre d'une heure. La toxicité aiguë est faible, mais on constate des irritations sévères de la peau, des muqueuses du système respiratoire et des yeux (dermites, conjonctivites), qui peuvent conduire à de la toux, de la fièvre, des douleurs thoraciques, des nausées, des céphalées. Le MAM a un effet de sensibilisation aux allergies, qui peut conduire à de l'asthme.

Lors d'intoxications chroniques, il agit sur le système nerveux central conduisant à des manifestations de dépression, d'irritabilité ou d'asthénie, des nausées et vertiges, des troubles du sommeil, de la concentration et de la mémoire (Methyl methacrylate, 2002). Les principales propriétés physico-chimiques du méthacrylate de méthyle données par la bibliographie sont présentées dans le tableau I.2.

Point de fusion	-48°C (Yaws, 1999)
Point d'ébullition	100,5 (Yaws, 1999)
Densité relative (/eau à 4°C ; g cm ⁻³)	0,9440 à 20 °C (Yaws, 1999)
Densité de vapeur relative (air = 1)	3,45 (INRS, 2008)
Solubilité en eau douce	16 g L ⁻¹ (20 °C) *
Solubilité en eau de mer	Non connue
Pression / Tension de vapeur	3,9 kPa à 20 °C* 16,6 kPa à 50 °C*
Viscosité à 20 °C	0,56 mPa.s*
Seuil olfactif	0,05 ppm *
Constante de Henry	26,3 Pa.m ³ .mol ⁻¹ (ECB, 2002) 3,2.10 ⁻⁴ atm.m ³ mol ⁻¹ (HSDB, 2005)
Masse molaire	100,11 g mol ⁻¹ *
Température d'auto inflammabilité	430 °C*
Point éclair (en coupelle ouverte)	10 °C (INRS, 2008)
Limite d'explosivité en volume (% dans l'air)	
Limite inférieure	2,1 % *
Limite supérieure	12,5 % *

*: source = ARKEMA, 2007

Tableau I.2. Caractéristiques physico-chimiques du MAM.

A partir des caractéristiques physico-chimiques du MAM citées dans le tableau I.2, nous pouvons dire que le MAM, déversé sur une surface dure, disparaîtra par volatilisation. Les vapeurs étant beaucoup plus denses que l'air, elles se propageront dans l'atmosphère au niveau du sol avec un risque d'inflammation en cas de point chaud. Déversé à la surface de l'eau (eaux intérieures et eau de mer), il formera dans un premier temps une nappe. La partie restant en surface va s'évaporer et cette évaporation sera d'autant plus importante dans le temps que l'agitation de surface sera forte et que la profondeur du milieu sera faible. Du fait de la valeur de sa constante de Henry ($3,2 \cdot 10^{-4} \text{ atm m}^3 \text{ mol}^{-1}$) et de sa solubilité, une partie non négligeable du produit passera en phase aqueuse. Bien que nocif pour la vie aquatique, il est considéré non bioaccumulable par les organismes présents (INRS, 2008).

V.2.3. n-Butanol.

Le n-Butanol ou le butan-1-ol est un liquide incolore, légèrement sirupeux, d'odeur alcoolique un peu piquante, désagréable à forte concentration. Son seuil olfactif se situe, selon les expérimentateurs entre 0,8 et 15 ppm. Il est soluble dans l'eau (74 à 80 g L⁻¹ à 20 °C) ; il forme avec l'eau un azéotrope (à 42,4% d'eau) dont le point d'ébullition est de 92,6 °C à la pression atmosphérique. Il est miscible à la plupart des solvants organiques usuels : les alcools, les cétones, les esters... C'est un bon solvant des graisses, des huiles et des résines. C'est un produit chimique qui est utilisé comme solvant pour les peintures, les vernis et les résines naturelles ou synthétiques. Il est aussi utilisé comme solvant dans les produits de nettoyage, les produits dégraissants ainsi que dans les liquides de freins. Le n-Butanol est un solvant pour l'enduction de textiles. Il est utilisé pour l'extraction et la purification des produits suivants : les huiles végétales, les gommes, les cires, les parfums, alcaloïdes, les antibiotiques, les hormones et les vitamines. C'est un intermédiaire de synthèse organique utilisé notamment comme solvant pour la fabrication d'esters butyliques (CCOHS, 2006).

Ses principales caractéristiques physiques sont reportées dans le tableau I.3.

Point de fusion	-90 à -89 °C*
Point d'ébullition	116 à 118°C *
Température critique	340 à 380 °C *
Densité relative (eau = 1)	0,80 à 0,81 à 20 C*
Densité de vapeur relative (air = 1)	2,6*
Solubilité en eau douce	74 à 80 à 20 °C*
Solubilité en eau de mer	Non connue*
Pression / Tension de vapeur	0,6 kPa (mbar) à 20°C* 4,5 kPa (mbar) à 50°C *
Seuil olfactif	0,8 à 15 ppm*
Masse molaire	74,1 g mole ⁻¹ *
Limite d'inflammabilité	300 °C*
Limite d'explosivité en volume (% dans l'air)	
Limite inférieure	1,4 % *
Limite supérieur	11,3 % *

* source = INRS, 2006.

Tableau I.3. Caractéristiques physico-chimiques du n-Butanol.

Nous pouvons déduire qu'à partir de ces caractéristiques physico-chimiques, le n-Butanol déversé sur le sol, disparaîtra par volatilisation. Déversé à la surface de l'eau (eaux intérieures et eau de mer), il s'étale en grande partie et s'évapore. Une autre partie se solubilisera dans l'eau.

Le n-Butanol est un produit inflammable, nocif en cas d'ingestion et irritant pour les voies respiratoires et la peau. Il peut provoquer des lésions oculaires graves et son inhalation peut provoquer une somnolence et des vertiges. Il doit être stocké dans un récipient hermétique dans un endroit bien ventilé.

Ces récipients peuvent être en acier inoxydable. Certains matériaux sont déconseillés : l'aluminium et alliages, certaines matières plastiques. Afin d'éviter la formation de peroxydes et l'absorption d'eau, le stockage devra s'effectuer sous atmosphère inerte et sèche (Budavaris, 2001).

Dans les conditions normales d'emploi, le butan-1-ol est un produit chimiquement stable. Il possède les propriétés générales des alcools primaires (réactions d'oxydation, de déshydrogénation, de déshydratation, d'estérification...). L'oxydation du butan-1-ol conduit dans une première étape à :

- l'aldéhyde butyrique, qui reste le produit principal de la réaction avec l'air et l'oxygène à haute température
- un mélange d'acides, particulièrement l'acide butyrique.

Avec des oxydants puissants, spécialement avec les acides sulfurique et nitrique ou le peroxyde d'hydrogène, la réaction peut être dangereuse. La déshydrogénation qui conduit également à l'aldéhyde butyrique avec un bon rendement se fait à chaud sur des catalyseurs à base de cuivre ou d'argent. La plupart des métaux sont insensibles à l'action du butan-1-ol ; toutefois, dans certaines conditions, il peut réagir avec l'aluminium pour former de l'hydrogène (Kirk-Othmer, 1992).

V.2.4. MéthylÉthylCétone (MEC).

La MéthylÉthylCétone (MEC) est un liquide incolore ayant une odeur suave et sucrée. C'est un composé organique volatil, facilement inflammable et peu nocif pour l'environnement. La Méthyléthylcétone est un irritant oculaire et respiratoire ainsi qu'un dépresseur du système nerveux central pour l'homme (INRS, 2008).

La Méthyléthylcétone est principalement utilisé comme solvant dans divers revêtements dont les vinyliques, les nitrocellulosiques ou les acryliques. Elle sert aussi d'intermédiaire chimique et de catalyseur. Elle est utilisée comme agent d'extraction dans certaines huiles ainsi que dans la transformation des produits et d'ingrédients alimentaires. Le produit «Arkema», faisant l'objet de cette étude, est conditionné en fut de 25 L (Méthyléthylcétone, 2008).

D'autre part, l'activité humaine peut être source d'émission de Méthyléthylcétone dans l'atmosphère, dont entre autres, les gaz d'échappement des véhicules et la fumée de cigarette. De plus, la Méthyléthylcétone est produite naturellement lors d'éruptions volcaniques et d'incendies de forêt ainsi que par l'activité bactérienne de certains plantes et arbres.

Les procédés de synthèse de la Méthyléthylcétone sont multiples (Chauval et al., 1985):

A. Par des technologies déjà industrialisés :

1/ La déshydrogénation du butanol secondaire, lui-même issu de l'hydratation sulfurique ou directe des n-butènes. Cette opération peut s'effectuer suivant deux options :

- En phase liquide (procédé I.F.P), vers 150°C, en présence d'un catalyseur à base de nickel de Raney, avec un rendement de l'ordre de 98 % molaire.
- En phase vapeur (procédé Standard Oil), vers 400°C, sous 0,2. 10⁶ Pa abs. en présence de catalyseurs à base d'oxyde de zinc sur support pierre ponce, avec un rendement d'environ 95 % molaire.

2/ L'oxydation du n-butane.

B. Par des technologies potentiellement commerciales :

1/ L'oxydation du butanol secondaire en Méthyléthylcétone et eau oxygénée, développée par Shell pour l'obtention de glycérine.

2/ L'Oxydation directe des n-butènes, selon le procédé de Wacker-Hoechst, en présence de chlorures de palladium et de cuivre, vers 110 °C, sous 1,2. 10⁶ Pa abs, avec un rendement de 85 à 88 % molaire.

3/ Le clivage de l'hydroperoxyde de phényl-2 butane en phénol et Méthyléthylcétone, cet intermédiaire lui-même obtenu par alkylation du benzène au moyen des n-butènes.

Les principales propriétés physico-chimiques du Méthyléthylcétone données par la bibliographie sont présentées dans le tableau I.4.

Point de fusion	-85,9°C (INRS, 2003) -86°C (FDS ARKEMA, 2006; ICSC, 1999 ; HSDB, 1997) -86,6°C (CSST, 2004 ; DIPPR, 2006) -86,3 °C (CHRIS, 1999) -86,4 et -85,9°C (ECB, 2000)
Point d'ébullition	79,6°C (INRS, 2003; FDS ARKEMA, 2006; CHRIS, 1999 ; ECB, 2000 ; DIPPR, 2006 ; CSST, 2004 ; HSDB, 1997) 78,5°C (ECB, 2000) 80°C (ICSC 1999)
Température critique	262,5°C (CHRIS, 1999; HSDB, 1997) 261,4°C (DIPPR, 2006)
Densité relative (eau = 1)	0,805 (INRS, 2003; FDS ARKEMA, 2006 ; CSST, 2004 ; HSDB, 1997) 0,8 (ICSC, 1999) 0,806 (CHRIS, 1999 ; CSST 2004)
Densité de vapeur relative (air = 1)	2,41 (ICSC 1999 ; HSDB, 1997) 2,5 (INRS, 2003 ; CHRIS, 1999) 2,49(CSST, 2004)
Solubilité en eau douce	A 20°C : 271 g L ⁻¹ (FDS ARKEMA, 2006) 290 g L ⁻¹ (ICSC, 1999) 281 g L ⁻¹ (INRS, 2003)
Solubilité en eau de mer	158 g L ⁻¹ (<i>Cedre</i> , 2001)
Pression / Tension de vapeur	A 20°C :10,5 kPa (ICSC, 1999) 10,1 kPa (FDS ARKEMA, 2006 ; ECB, 2000) 9,5kPa (CSST, 2004 ; ECB, 2000) A 25°C : 13,3 kPa (INRS, 2003) A 41,6°C : 26,7 kPa (INRS, 2003)

	A 60°C : 53,3 kPa (INRS, 2003 ; FDS ARKEMA, 2006)
Viscosité à 20 °C	0,41 mPa.s (HSDB, 1997)
Seuil olfactif	16 ppm (CSST, 2004) 2-85 ppm (ICSC, 1999) 5,4 ppm (FDS ARKEMA, 2006)
Constante de Henry	5,66 Pa m ³ mol ⁻¹ (FDS ARKEMA, 2006)
Masse molaire	72,10 g mol ⁻¹ (FDS ARKEMA, 2006; INRS, 2003) 72,10572 g mol ⁻¹ (DIPPR, 2006)
Point d'auto inflammation	516°C (FDS ARKEMA, 2006; ECB, 2000; DIPPR, 2006) 504°C (HSDB, 1997; CSST, 2004) 515°C (ECB, 2000; CSST, 2004) 514°C (ECB, 2000)
Limite d'explosivité en volume (% dans l'air)	
Limite inférieure	1,8% ou 18000 ppm à 25°C (FDS ARKEMA, 2006 ; ICSC, 1999 ; ECB, 2000 ; CSST, 2004 HSDB, 1997; NOAA, 2007) 1,4% ou 14000 ppm à 93,3 °C (CSST, 2004) 1,97% ou 19700 ppm (ECB, 2000)
Limite supérieure	11,5% ou 115 000 ppm à 25°C (FDS ARKEMA, 2006 ; ICSC, 1999 ; ECB, 2000 ; CSST, 2004) 11,4% ou 114 000 ppm à 93,3 °C (CSST, 2004) 10,2% ou 102 000 ppm (ECB, 2000) 10% ou 100 000 ppm (HSDB, 1997 ; NOAA, 2007)

Tableau I.4. Caractéristiques physico-chimiques de la MEC.

La MEC se dégrade rapidement à l'air. Elle subit une photodécomposition avec la lumière, produisant de l'éthane, du méthane, de l'éthylène, du diacétylène et du monoxyde de carbone (ECB, 2000; HSDB, 1997). En cas de déversement sur une surface dure, la Méthyléthylcétone se volatilise (FDS ARKEMA, 2006). La tension de vapeur et la constante de Henry de la Méthyléthylcétone indiquent qu'elle se volatilise à partir de la surface de l'eau (FDS ARKEMA, 2006; HSDB, 1997). Déversée à la surface de l'eau (eaux intérieures et eau de mer), elle formera dans un premier temps une nappe. La partie restant en surface va s'évaporer et cette évaporation sera d'autant plus importante dans le temps que l'agitation de surface sera forte et que la profondeur du milieu sera faible. Du fait de sa solubilité élevée, une partie très importante du produit passera en phase aqueuse (FDS ARKEMA, 2006). En termes de persistance dans le milieu aqueux, le produit se solubiliserait selon une cinétique rapide (produit identifié comme étant soluble) (Cedre, 2008).

La Méthyléthylcétone est un liquide peu bioaccumulable ayant une forte mobilité. La demi-vie d'évaporation de la MEC est de 27,1 h (FDS ARKEMA 2006). Les vapeurs de la Méthyléthylcétone peuvent former avec l'air des mélanges explosifs. Une source de chaleur ou des sources d'ignition peuvent rendre le produit instable jusqu'à son inflammation. Les vapeurs sont invisibles et plus denses que l'air. Les vapeurs peuvent se propager vers une source d'allumage et provoquer un retour de flamme au point de fuite (INRS, 2003 ; FDS ARKEMA, 2006).

Les effets de la Méthyléthylcétone sont immédiats pour l'environnement. Il existe des risques de production de composés organohalogénés plus toxiques que la MEC initiale, si le milieu contient des halogènes libres (FDS ARKEMA, 2006 ; HSDB, 1997).

La Méthyléthylcétone est facilement biodégradable. Sa biodégradation est rapide, par exemple pour 20 mg kg⁻¹ de MEC déversée en milieu aqueux aérobie, elle met 2 à 3 jours pour se dégrader. Dans un milieu anaérobie, une dégradation rapide s'effectue par les radicaux hydroxyles, avec une demi vie de 6,9 jours (FDS ARKEMA, 2006 ; HSDB, 1997).

VI. Conclusion.

Quatre composés organiques ont été choisis parce que de grandes quantités en sont transportées par voie maritime, qu'ils sont potentiellement toxiques pour l'environnement et que, à cause de leur formule chimique, ils ont des propriétés physico-chimiques et chimiques différentes.

Dans ces propriétés, on peut identifier un certain nombre de caractéristiques que le code SEBC (de nature européenne), et les classifications MARPOL et GESAMP (de nature internationale plus large) considèrent comme essentielles dans la gestion des catastrophes en mer : produits flottants, coulants, évaporants, se solubilisant, toxiques, dangereux.

La consultation de diverses bases de données nous a montré que les renseignements que l'on peut en tirer, d'une part à propos de ces caractéristiques essentielles et d'autre part par rapport à d'autres que le praticien a à gérer au quotidien, sont notablement incomplets.

Les données de densité (masse volumique), paramètre qui gère les aspects « coulant ou « flottant » et les données de solubilité ne se trouvent en général qu'à une seule température et ne tiennent pratiquement jamais compte de la salinité du milieu et toute considération de cinétique de solubilisation est absente. La seule donnée, il est vrai essentielle, concernant l'évaporation est la tension de vapeur du corps pur (toujours à une seule température, mais c'est suffisant). Mais il manque à peu près toutes les données concernant l'étalement d'un produit donné, que ce soit sur l'eau ou sur un fond. Or, combinée avec la densité (essentiellement) et à la solubilité (si elle est forte et surtout si elle est rapide), c'est cette donnée d'étalement qui va commander la capacité d'évaporation du produit.

Dans l'étude qui va suivre, nous avons donc porté notre effort sur un essai de comblement de ces lacunes : effet de la température et de la salinité sur les solubilités, effet de la température sur les densités, effet des densités relatives du produit et de l'eau sur l'évaporation, propriétés d'étalement. La dégradation chimique des produits a été abordée, mais nous avons laissé de côté les études toxicologiques et écotoxicologiques, fort abondantes par ailleurs.

Nous avons choisi des produits différents (soufré, possédant une fonction cétone, alcool,...), ayant de plus des solubilités différentes (très peu solubles jusqu'à très solubles) de façon, par exemple, à pouvoir comparer nos données avec des études effectuées par d'autres auteurs au sujet du rôle des fonctions chimiques contenues dans les molécules étudiées sur des facteurs comme la constante de Setchenov (Nirmalakhandan et Speece, 1988 ; Treiner, 1981), et aussi pour tester la validité de nos approximations sur une gamme de solubilités relativement étendue.

Chapitre II. Partie théorique

I. Introduction.

Dans une première partie, nous présenterons les équations thermodynamiques reliant la solubilité d'un produit chimique à la température et à la salinité. Ces relations sont basées essentiellement sur l'équation de Van't Hoff qui définit l'influence de la température sur la solubilité et la relation de Setchenov qui décrit la variation de la solubilité sous l'influence de la salinité. Il ressort de ces deux équations couplées une équation formulée le plus simplement possible, sur la base de l'analyse thermodynamique, et qui peut être employée dans des logiciels d'aide à la décision. Elle est capable d'évaluer la solubilité d'un composé chimique liquide à n'importe quelle température et salinité dans la gamme des conditions environnementales.

Dans une deuxième partie, nous exposerons les principes de l'étalement d'un produit chimique à la surface d'une phase aqueuse ou solide par la détermination de sa tension superficielle et interfaciale et la caractérisation des propriétés de mouillage (angle de contact). Enfin dans la troisième partie, nous expliquerons les phénomènes d'écoulements diphasiques et nous nous concentrerons sur les mécanismes environnementaux qui nous intéressent.

II. Equations thermodynamiques.

II.1. Définition.

L'étude de la solubilité d'une large variété de composés chimiques est d'une importance primordiale dans beaucoup de processus environnementaux normaux ou accidentels. Nous citerons comme exemple la solubilité du dioxyde de carbone ou de l'oxygène dans les eaux pures ou salées (Sandler, 2006 ; Grover et Ryall, 2005) ainsi que la dissolution et la précipitation des composés solides se produisant entre les roches et l'eau (Sri Krishan et coll., 2006 ; Sherman et Barak 2000). Récemment, l'attention s'est également portée sur les conséquences des cargaisons accidentellement renversées pendant un naufrage ou d'autres incidents en mer ; Shaw et Maczynski, 2006 ; Görgényi et coll., 2006).

Des questions ont été posées au sujet de parties de cargaison qui pourraient être dissoutes de façon différentes en fonction de la salinité et de la température de l'eau.

Les lois fondamentales gouvernant les phénomènes de dissolution sont de nature thermodynamique (Sandler, 2006 ; Hefter, 2003 ; Perron et coll., 1978 ; Prigogine et Defay, 1969). Les analyses des effets de la température sur ces changements de phase particuliers sont basées sur l'équation de Van't Hoff. Les effets de sel sont décrits par la très ancienne formule de Setchenov (Setchenov, 1889), qui relie de façon empirique la salinité et la solubilité. Cependant, à notre connaissance, jusqu'à présent, aucune étude au sujet de l'effet conjugué des températures et des salinités sur la solubilité n'a été élaborée afin de constituer un outil pratique pour concevoir et développer les systèmes d'aide à la décision (logiciel) et pour déterminer, la conduite à adopter dans le cas des déversements en mer. Les démarches utilisées dans le développement de cette approche sont semblables à celles utilisées dans d'autres domaines de la technologie, (Mukerjee et Chan, 2002 ; Grover et Ryall, 2005 ; Noubigh et coll., 2007) ; elles peuvent être théoriques (Conway et coll., 1964 ; Long et McDevit, 1952 ; Butler et Thomson, 1933 ; Gross, 1933), ou encore tenir compte des effets des structures moléculaires et ioniques (Nirmalakhandan et Speece, 1988 ; Treiner, 1981).

La présente étude est concentrée sur quatre produits chimiques : le DiMethylDiSulfide (DMDS), le MéthAcrylate de Méthyle (MAM), le n-Butanol et la Méthyl Ethyl Cétone. Ce sont des composés très utilisés en industrie et fréquemment transportés par mer (*Cedre*, 2008). Ces caractéristiques nous poussés à les choisir, en plus du fait qu'ils aient des solubilités différentes, permettant de généraliser les équations proposées.

Dans une première partie de ce document nous rappelons les principes fondamentaux de la thermodynamique et de la dissolution pour les adapter avec beaucoup de précaution à des produits peu à très solubles. Le but est de trouver des rapports simples entre la solubilité et la température afin d'établir clairement une approximation utile qui dépendra de chaque type de système, par exemple plus soluble ou moins solubles. L'étude expérimentale a été menée sur une salinité et une température allant de 0 à 34 g kg⁻¹ et de 10 à 25°C ou 30°C respectivement.

II.2. Principes fondamentaux sur les équilibres liquide-liquide de la solubilité (L-L).

II.2.1. Equilibres de dissolution.

A la température constante (t) et à la pression (p), l'équilibre de dissolution est atteint quand l'énergie libre de Gibbs est la plus basse. Cette énergie s'écrit :

$$G = \sum_{i, \alpha} n_i^\alpha \mu_i^\alpha \quad (\text{II.1})$$

où n_i^α est le nombre de moles du composant i dans α -phase et μ_i^α est son potentiel chimique. Quand le système contient plusieurs phases, la valeur la plus basse est atteinte quand le potentiel chimique de chaque composant pris en compte est semblable dans chaque phase. Supposons que le système à l'étude contient 3 composants : citons 1 (ici l'eau), 2 (la solution organique : le produit chimique) et 3 (le sel). Ces composants sont partagés en deux phases α et β ; l'équilibre est atteint quand les conditions suivantes sont remplies:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (\text{II.2})$$

avec $i=1$ à 3.

Les deux phases liquides entre lesquelles les trois composants sont distribués, α et β sont : une riche en 1, une riche en 2 et toutes les deux sont salées.

Pour des raisons pratiques, la représentation habituelle de la limite de la solubilité obtenue à une température donnée en fonction de la salinité traite la phase riche en eau et la phase riche en 2 sachant que le sel 3 est partagé entre les deux. Dans les conditions environnementales qui nous concernent et pour différentes solubilités du composant 2, la phase riche en 2 à faible capacité de dissolution en sel (en tant que phase organique), la salinité de la phase riche en eau n'est pas touchée par le changement de phase, et la représentation de la solubilité dans la phase riche en eau et riche en organique en fonction de la salinité, peut-être montré dans une figure comme la figure II.1. La représentation triangulaire du système des trois composants est un ensemble de variables exprimé en fractions molaires montrant l'existence possible de démixtion de sel et la limite de salinité trouvée dans les océans (34 g kg^{-1} en moyenne soit une fraction molaire de 0,0105).

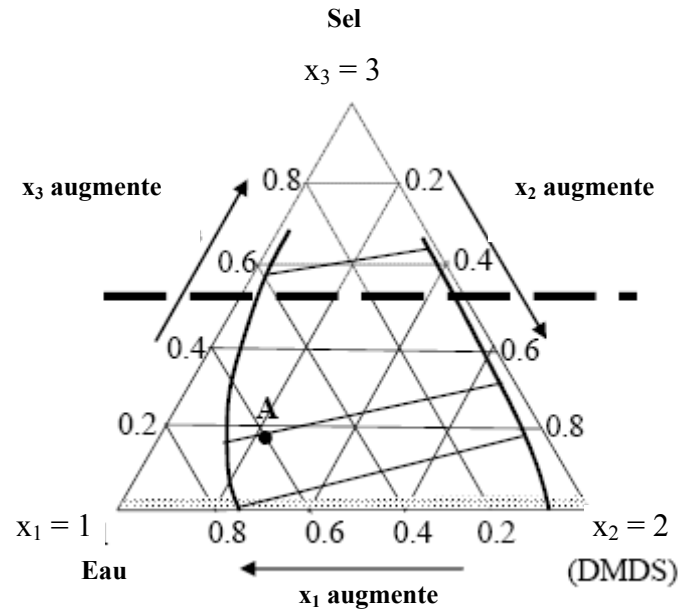


Figure II.1. Principe de la représentation triangulaire : exemple du DMDS.

Notre étude est, donc, thermodynamiquement parlant, menée à des concentrations faibles en sel, ce qui explique la forme simplifiée donnée à la figure II.1. Une vision plus générale des équilibres de phase en milieu salin se trouve figure II.1' et un exemple pratique figure II.1''. (Li et coll., 1995). Les conditions dans lesquelles nous avons travaillé pour l'équilibre liquide-liquide sont représentées par les lignes cd et c'd' sur la figure II.1'.

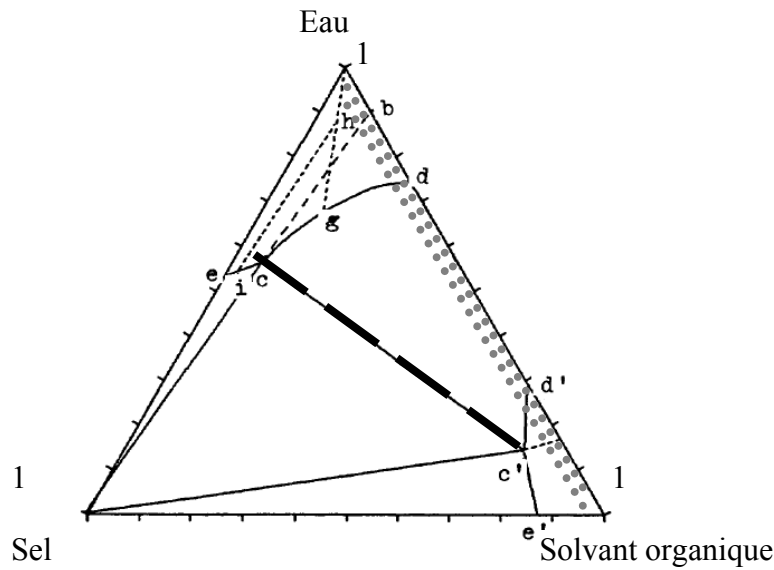


Figure II.1'. Principe de la méthode de la densité de saturation du système triangulaire eau-solvant organique-sel (cd, c'd' : équilibre liquide-liquide ; ce, c'e' : équilibre solide-liquide, compositions en fractions molaires).

La figure II.1' représente un cas très général, dans lequel la fraction molaire en sel varie de 0 à 1. Ceci entraîne l'apparition d'équilibres liquide-solide (SLE), en plus d'équilibres liquide-liquide (LLE) : les courbes cd, c'd' et ce, c'e' représentent respectivement les équilibres LLE et SLE du système. Dans cette figure, la zone en pointillé correspond aux valeurs de fraction molaire en sel utilisées dans notre travail : on voit que dans cette zone n'apparaissent que les équilibres liquide-liquide, ce qui justifie les simplifications que nous avons adoptées dans la figure II.1.

La figure II.1'' donne l'exemple de la MEC, produit sur lequel nous avons travaillé. La figure présente la zone des équilibres liquide-liquide et montre que la phase riche en MEC est pratiquement pure, quelle que soit la salinité utilisée dans l'expérience du système NaCl-Eau-MEC à 25°C (De Santis et coll., 1976a ; Li et coll., 1995). Les équilibres SLE ne sont pas représentés sur cette figure.

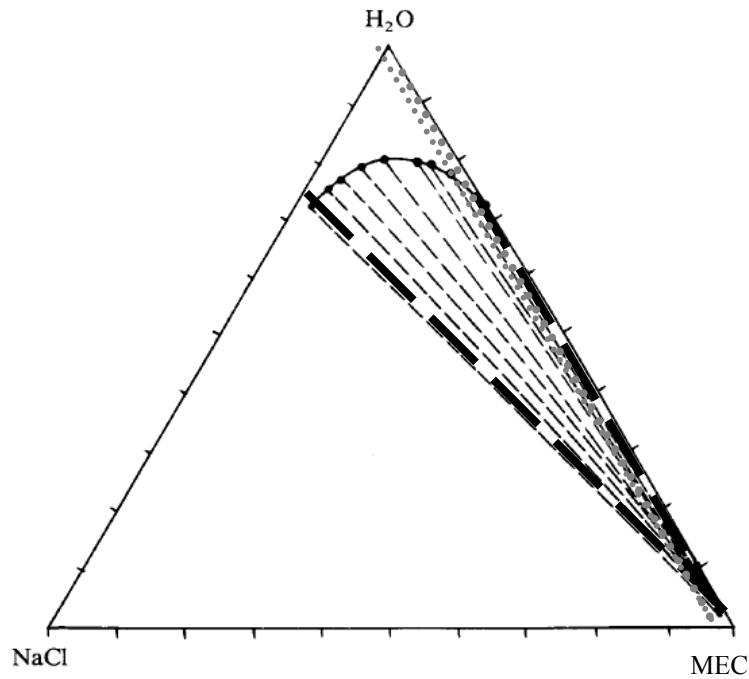


Figure II.1''. Diagramme de phase du système triangulaire eau-MEC-sel à 25 °C.

La figure II.1 peut être obtenue à plusieurs températures, ce qui permet de construire la figure II.2. Cette dernière définit comment les limites de solubilité du composant 2 sont influencées par les salinités et les températures. Les deux lignes de la figure II.1 montrent respectivement, l'apparition du composant 2 dans la phase riche en eau et sa quantité dans la phase riche en 2 engendrant de cette façon deux surfaces gauches qui peuvent se rejoindre sur une ligne critique si le système suit, bien-sûr, ce comportement. La partie en pointillés représente la zone des salinités (x_3) présentes dans les zones océaniques et / ou saumâtres.

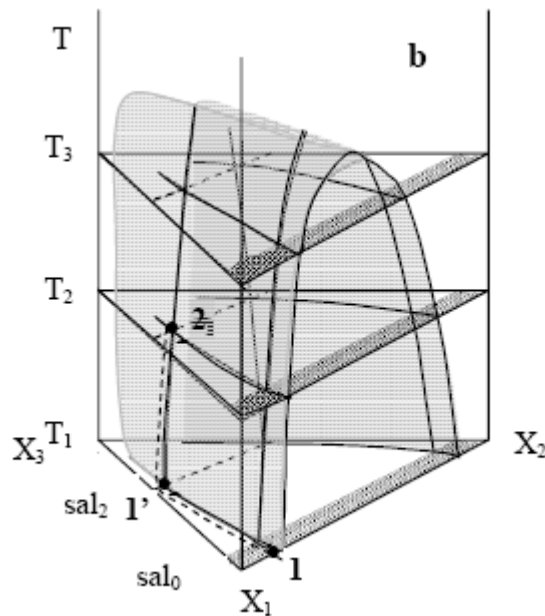


Figure II.2. Diagramme représentant plusieurs figures à température constante superposées pour différentes valeurs de ces températures.

La Figure II.2 représente, donc, des valeurs de solubilité à n'importe quelle température (T) et salinité (sal ou x_3). En pratique, lorsque nous avons une connaissance de la solubilité à une température donnée et à une salinité donnée, par exemple dans l'eau pure (figure II.2), nous pouvons partir de l'état 1 (T_1, sal_0) pour énoncer l'état 2 (T_2, sal_2) en faisant de la manière suivante: un premier chemin peut être suivi à la valeur constante, T_1 , par le déplacement le long de la courbe de la solubilité en fonction de la salinité jusqu'à sal_2 (état 1' : T_1, sal_2). Ensuite, à la valeur constante de la salinité, sal_2 , on augmente la température en suivant un deuxième chemin de coexistence pour atteindre l'état, 2 (T_2, sal_2). La condition d'équilibre appliquée le long des deux chemins est la réponse à la question posée.

C'est de la thermodynamique classique. Le seul aspect sensible est de choisir correctement et avec précision comment écrire les potentiels chimiques. En effet, c'est tout à fait nécessaire si nous devons employer ces dernières formules comme outils d'évaluation pour des composés non encore étudiés. Nous nous basons au départ sur les données de la littérature, mais nous devons savoir exactement la signification de tous les paramètres employés dans les formules. Les approximations obtenues dépendent des expressions utilisées.

II.2.2. Les équations.

La condition d'équilibre concernant le composant 2 (équation II.2) s'écrit :

$$\mu_2^\alpha = \mu_2^\beta$$

Explicitement, en employant le liquide pur du composant 2, ici noté *,l comme état de référence et en posant $\text{sal} \equiv x_3$ (fraction molaire du sel), nous obtenons :

$$g_2^{*,l}(T) + RT \ln [f_2^\alpha(T, \text{sal}, x_2) x_2^\alpha(T, \text{sal})] = g_2^{*,l}(T) + RT \ln [f_2^\beta(T, \text{sal}, x_2) x_2^\beta(T, \text{sal})] \quad (\text{II.3})$$

où le coefficient d'activité, f_2^i est comme suit :

$$f_2^i(T, \text{sal}, x_2^i) \rightarrow 1 \text{ lorsque } \text{sal}, x_2^i \rightarrow 1 \quad (\text{II.4})$$

La condition rigoureuse d'équilibre s'écrit finalement :

$$\frac{x_2^\beta(T, \text{sal})}{x_2^\alpha(T, \text{sal})} = \frac{f_2^\alpha(T, \text{sal}, x_2)}{f_2^\beta(T, \text{sal}, x_2)} \quad (\text{II.5})$$

A partir de cela, nous pouvons expliquer les équations qui décrivent les comportements représentés précédemment sur la figure II.2.

II.2.3. Equation de la solubilité en fonction de la salinité.

L'effet de la salinité est classiquement décrit selon la formule de Setchenov (Setchenov, 1889 ; Treiner, 1981 ; Perron et coll., 1978 ; Long et McDevit 1952 ; Gross, 1933 ; Nirmalakhandan et Speece, 1988 ; Grover et Ryall, 2005 ; Shaw et Maczynski, 2006). La température influence le coefficient de Setchenov (Shaw et Maczynski 2006 ; Long et McDevit, 1952 ; Sri Krishan Yadav et Chakrapani, 2006 ; Perron et coll., 1978). La relation de Setchenov s'écrit comme suit :

$$\log_{10} [x_2(T, \text{sal}) / x_2^0(T, \text{sal} = 0)] = -K_x^S(T) x_{\text{salt}} \quad (\text{II.6})$$

où $K_x^S(T)$ est la constante de Setchenov qui dépend de la nature respective du composant 2, du sel et du solvant, et décrit la variation de la solubilité avec la température et $x_{\text{salt}} \equiv x_3$.

L'équation (II.6) veut dire que si K_x^S est positive, la limite de solubilité diminue lorsque la salinité diminue : ceci est appelé le « salting out ». C'est une propriété qui est utilisée en synthèse organique pour isoler les produits organiques formés lors d'une synthèse (Noubigh et coll., 2007).

Dans certains cas, le comportement inverse est observé, alors K_x^S est négative.

En solutions diluées (à différentes solubilités, à une salinité inférieure ou égale à la salinité de l'eau de mer) on peut écrire : $x_2^0 / x_2 \approx c_2^0 / c_2$, $x_{\text{salt}} \equiv m_2 / 55,5 \approx c_{\text{salt}} / 55,5$ (55,5 est le nombre de moles d'eau dans un litre), m_2 étant la molalité du constituant 2, et c_2 la molarité du constituant 2. Nous obtenons donc,

$$K_x^S(T) / 55,5 = K_c^S(T) \quad (\text{II.7})$$

Cette relation est utile car la plupart des données de la littérature sont données en fonction de la molarité, alors que certains traitements théoriques conduisent plutôt à des données en fractions molaires.

En conclusion, la détermination des solubilités dans des solvants purs à différentes salinités dépend de la détermination du coefficient K_x^S afin d'obtenir les autres valeurs de solubilités pour d'autres salinités par interpolation.

II.2.4. Equation de la solubilité en fonction de la température.

La relation (II.5) montre que l'effet de la température sur la quantité de composant 2 dans les phases en équilibre α (riche en eau) et β (riche en 2) peut être tirée de l'effet de la température sur les coefficients d'activité. A salinité constante, l'équation de Van't Hoff s'applique sur le coefficient d'activité (Sandler, 2006 ; Hefter, 2003 ; Perron et coll., 1978 ; Prigogine et Defay, 1969).

De l'Equation II.3 nous avons tiré comme condition d'équilibre :

$$x_2^\alpha f_2^\alpha = x_2^\beta f_2^\beta \quad (\text{II.8})$$

ou

$$x_2^\alpha / x_2^\beta = f_2^\beta / f_2^\alpha \quad (\text{II.9})$$

Si le composé organique, en solution saline, se sépare sous forme pratiquement pure, on a à la fois :

$$x_2^\beta \approx 1 \approx f_2^\beta \quad (\text{II.9'})$$

et

$$x_2^\alpha \approx 1/f_2^\alpha \quad (\text{II.9''})$$

La dérivée de x_2 par rapport à la température est alors la dérivée de $1/f_2$ et les calculs suivants se simplifient. Nous nous en tiendrons cependant à l'exposé général.

L'équation appropriée de Gibbs Helmholtz appliquée à l'équation II.8 s'écrit, en se basant sur Prigogine et Defay (1969) :

$$\partial \ln (x_2^\alpha / x_2^\beta) / \partial T = \partial (f_2^\alpha / f_2^\beta) / \partial T = -1/R T^2 (h_{2m}^\alpha - h_{2m}^\beta) \quad (\text{II.10})$$

où les h_{2m}^i sont les excès partiels molaires des enthalpies du composant 2 dans les phases i .

L'intégration de l'équation (II.10) donne la variation de solubilité de 2 dans les phases eau et organique. Plusieurs approximations sont possibles.

Si x_2^β varie juste un peu avec la température et si $(h_{2m}^\alpha - h_{2m}^\beta)$ est indépendant de la température :

$$(\ln x_2^\alpha)_{T_2} - (\ln x_2^\alpha)_{T_1} = (1/R) (h_{2m}^\alpha - h_{2m}^\beta) (1/T_2 - 1/T_1) \quad (\text{II.11})$$

et la solubilité du composé organique dans l'eau dépend linéairement de $1/T$.

Si x_2^β varie juste un peu avec la température mais si: $(h_{2m}^\alpha - h_{2m}^\beta) = H_0 + aT + bT^2$, l'équation (II.11) devient :

$$(\ln x_2^\alpha)_{T_2} - (\ln x_2^\alpha)_{T_1} = (H_0/R) (1/T_2 - 1/T_1) - (a/R) \ln (T_2/T_1) - (b/R) (T_2 - T_1) \quad (\text{II.12})$$

Si l'intervalle $(T_2 - T_1)$ est petit les deux premiers termes de l'équation (II.12) peuvent être négligeables. Alors, le logarithme de la solubilité varie linéairement avec T :

$$(\ln x_2^\alpha)_{T_2} - (\ln x_2^\alpha)_{T_1} = - (b/R) (T_2 - T_1) \quad (\text{II.13})$$

II.2.5. Equation reliant la solubilité à la salinité et la température.

Dans cette partie, nous relierons l'équation (II.6) avec l'équation (II.11) en passant de l'état 1 à l'état 2 de la figure II.2.

Dans ce cas, les équations à utiliser sont les équations II.6 (chemin 1-1') et II.11 (chemin (1'-2) écrites sous la forme de l'équation (II.6)' et l'équation (II. 11)' en utilisant les notations de la figure (II.2).

$$\log_{10} [x_2(T_1, \text{sal}_2) / x_2^0(T_1, \text{sal}_0)] = - K_x^S(T_1) \text{sal}_2 \quad (\text{II.6})'$$

soit $\ln[x_2(T_1, \text{sal}_2) / x_2^0(T_1, \text{sal}_0)] = - 2.303 K_x^S(T_1) \text{sal}_2 \quad (\text{II.6})''$

$$[\ln x_2(T_2, \text{sal}_2)]_{T_2} - [\ln x_2(T_1, \text{sal}_2)]_{T_1} = - h_{2m}/R [(1/T_2) - (1/T_1)] \quad (\text{II.11})'$$

Finalement, nous obtenons :

$$\ln \{ [x_2(T_2, \text{sal}_2)]_{T_2} / [x_2^0(T_1, \text{sal}_0)] \} = - 2,303 K_x^S(T_1) \text{sal}_2 - h_{2m}/R [(1/T_2) - (1/T_1)] \quad (\text{II.14})$$

où h_{2m} est pris à sal_2 . Ceci est l'équation recherchée. Ici, nous devons prendre en compte, pour des éventuelles utilisations, le fait que les approximations menant à cette équation et la signification des facteurs K_x^S et h_{2m} résultent du choix des états de référence choisis pour l'écriture des potentiels chimiques.

III. Propriétés de surface.

III.1. Définition.

Les termes étalement, mouillage, adhésion, et cohésion permettent de définir les différentes propriétés de surface. Ils seront exprimés selon des processus correspondant à des équations classiques définies dans la figure II.3. Les changements d'énergie libre de chacun de ces processus s'appellent, respectivement, le coefficient de propagation, l'énergie de mouillage (parfois désignée sous le nom de la tension d'adhésion) W_e , le travail d'adhésion W_A , et le travail de cohésion W_c .

Le travail de cohésion comme ici défini est appliqué aux liquides seulement. Les paramètres les plus habituellement mesurés pour expliquer, généralement, les propriétés de surface sont l'angle de contact et la tension de surface (Padday, 1968), reliés aux grandeurs précédentes par les relations contenues dans la figure II.3. Nous allons successivement aborder la définition de chacune de ces grandeurs et les relations qui existent donc entre elles.

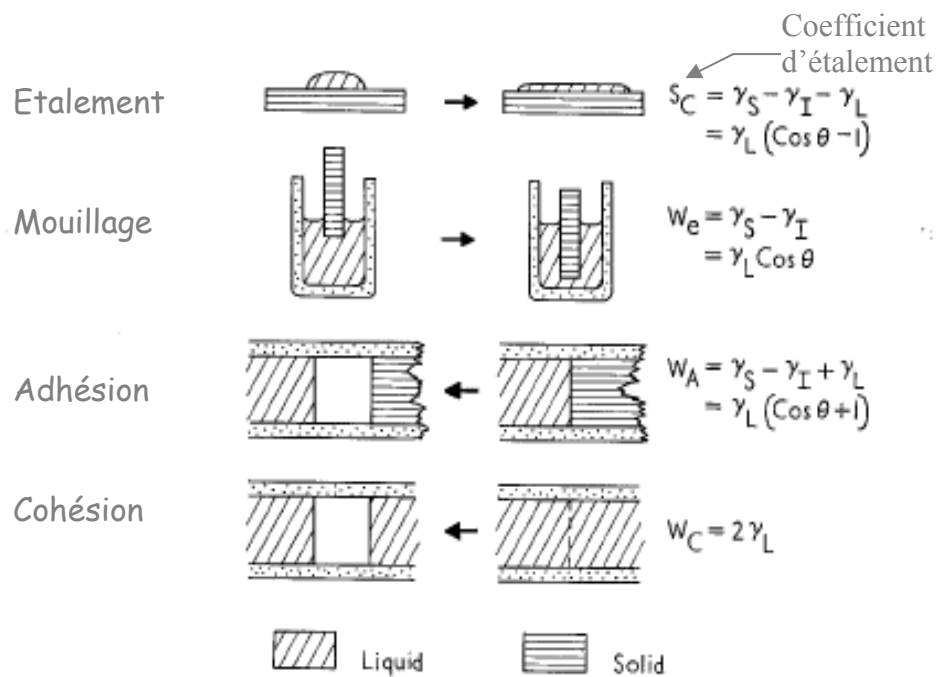


Figure II.3. Propriétés de surface (Techniques de l'ingénieur, 2010).

III.2. Tension de surface.

Tout d'abord, il est important de savoir que la tension superficielle est également appelée tension de surface ou énergie d'interface ou bien encore énergie de surface. C'est une force (définie par unité de longueur : voir plus bas) qui se manifeste au niveau de toute interface entre deux milieux de nature différente : entre un liquide et un gaz, un solide et un gaz, un solide et un liquide, ou encore, deux solides ou deux liquides. C'est cette force qui permet à la goutte d'eau de ne pas s'étaler sur une feuille, ou à certains insectes de marcher sur l'eau (Figure II. 4).

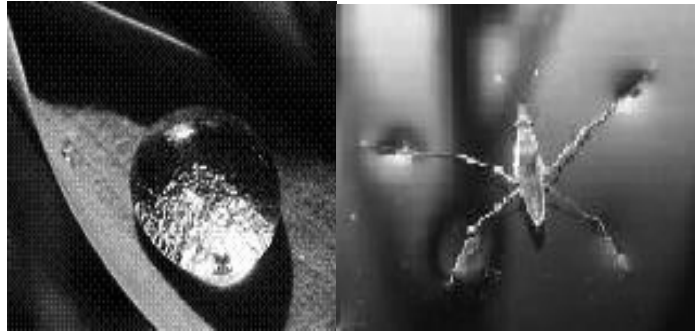


Figure II.4. Exemples de l'effet de la tension superficielle.

Cette force provient du fait que les molécules d'un fluide (liquide ou gaz) exercent, les unes sur les autres, des forces d'attraction ou de répulsion. Considérons un corps liquide pur, composé d'un seul type de molécules. Il est bien évident que ces molécules exercent entre elles une force d'attraction car sinon elles ne formeraient pas un seul et même liquide (une seule phase). La résultante de toutes les forces exercées au sein d'un liquide est, donc, nulle. Quand on se place près d'une surface de contact avec une autre phase, on observe une force s'exerçant tangentiellement sur le liquide (l'eau ou un produit chimique dans notre cas) qui l'incite à diminuer sa surface de contact avec l'air et à avoir davantage d'affinités avec lui-même. L'intensité de la force de tension superficielle (f) est proportionnelle à un indice appelé « indice de tension superficielle », noté (γ), ainsi qu'à la longueur (l) de l'objet avec lequel il interagit (Davies et Rideal, 1963) :

$$F = \gamma * l \quad (\text{II.15})$$

On peut décrire une expérience montrant clairement cette force. Considérons une lame mince de liquide (obtenue à partir d'une solution savonneuse), étendue sur un cadre, dont l'un des côtés AB, de longueur l , est mobile (figure II.5). Si l'on veut accroître la surface de la lame, il faut exercer une force de traction f , répartie sur la longueur $2l$ (car la lame a deux faces), et tangente à la lame, ce qui donne :

$$F = \gamma 2l \quad (\text{II.16})$$

Si le côté mobile se déplace de dx , il aura fallu fournir le travail.

$$F dx = \gamma (2l dx) = \gamma ds \quad (\text{II.17})$$

en appelant ds l'accroissement de surface.

γ est « l'indice de tension superficielle » défini précédemment. On l'appelle couramment la tension superficielle, et s'exprime en mN m^{-1} ; son travail élémentaire est $-\gamma ds$, car lorsque s augmente, le travail est fourni par le système et donc compté négativement (Méar, 1997).

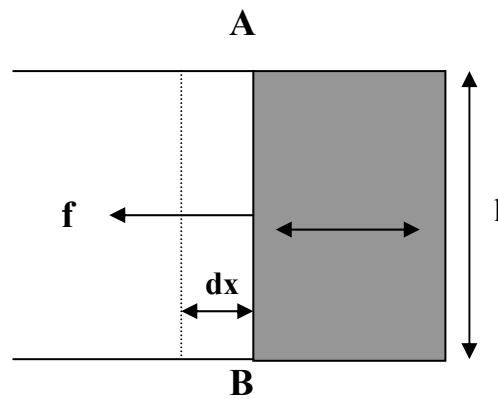


Figure II.5. Lame mince de liquide déposée dans un cadre dont un des bords est mobile.

III.3. Tension interfaciale.

La notion de tension superficielle se réfère à l'énergie de surface d'un liquide ou d'un solide en présence d'air. Cependant, cette surface peut se trouver en présence d'un (ou de plusieurs) autre(s) corps (solide ou liquide, par exemple). On parle alors de "tension interfaciale", puisque les propriétés de surface du matériau correspondent en fait à celles de son interface avec l'autre (ou les autres) corps en présence. Si l'on place de l'eau en contact avec de l'huile, l'interface entre ces deux liquides aura tendance à se contracter, de la même manière que la surface d'un liquide en présence d'air.

On notera γ_{AB} la tension interfaciale entre deux liquides A et B. Elle se définit de la même manière que la tension superficielle dans l'équation (II.16). L'étalement d'une goutte de liquide sur une surface solide parfaitement lisse constitue un cas typique où la tension interfaciale intervient. La figure II.6 en donne une illustration :

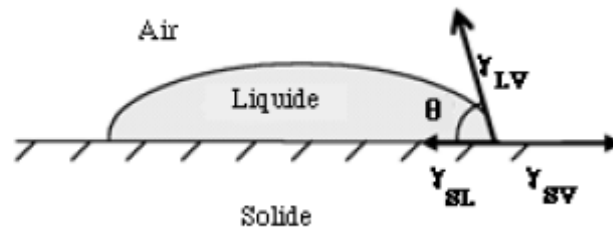


Figure II.6. Etalement d'une goutte de liquide sur une surface.

A l'équilibre, le liquide est en présence de sa vapeur, de l'air et du solide, la surface de ce dernier étant également en présence de cette même vapeur. Les tensions interfaciales correspondant respectivement aux interfaces solide/liquide, liquide/vapeur et solide/vapeur, sont notées γ_{SL} , γ_{LV} , et γ_{SV} respectivement. Nous avons vu qu'elles pouvaient être considérées comme des forces s'exerçant à la périphérie de la goutte. A l'équilibre, le bilan des forces s'exerçant à la surface s'écrit, par projection sur l'axe horizontal (équation de Young (Young, 1805)):

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (\text{II.17})$$

θ : est appelé angle de contact et caractérise l'aptitude de la goutte à mouiller la surface.

Selon la valeur de l'angle de contact θ , trois situations de mouillage sont envisageables (figure II.7) :

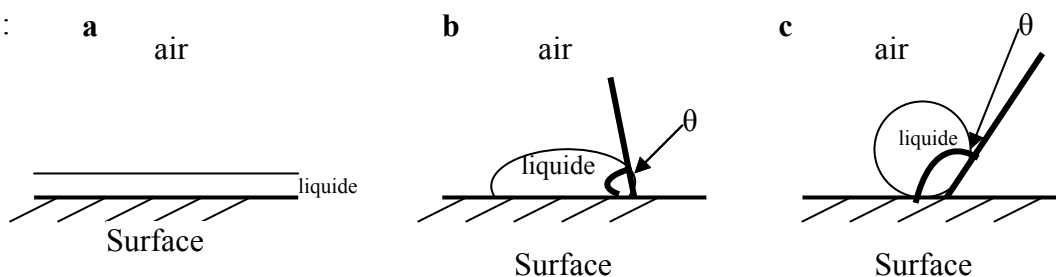


Figure II.7. Exemple de trois cas de mouillage.

- a) $\theta = 0$, mouillage parfait.
- b) $0 < \theta < 90^\circ$, solide plus ou moins mouillable.
- c) $90^\circ < \theta < 180^\circ$, solide plus ou moins non mouillable.

Sullivan (Sullivan, 1979) a classé ces différents types de mouillage de la façon suivante :

- a) mouillage parfait défini comme un mouillage de classe I.
- b) mouillage partiel appartient à la classe II.
- c) non mouillage ou démouillage appartient à la classe III.

Le mouillage est bon si θ est inférieur à 90° , et serait parfait si θ était nul. En revanche, le mouillage est médiocre pour un angle θ supérieur à 90° , et serait nul si θ était égal à 180° .

On verra plus bas qu'un liquide mouillera facilement un solide si ce dernier possède une énergie par unité de surface plus élevée que celle du liquide. En effet, l'adhésion du liquide à la surface du solide sera alors supérieure à la cohésion du liquide.

Il faut préciser qu'en dépit de son apparente simplicité, l'équation de Young fait intervenir deux grandeurs impossibles à mesurer indépendamment, γ_{SL} et γ_{SV} , même si des facteurs correctifs permettent de l'adapter à des situations réelles.

III.4. Angle de contact.

En 1805, Young avait déjà proposé une équation mathématique (II.17) faisant intervenir les tensions interfaciales à un point sur la ligne de contact triphasique (Figure II. 6). Sur la base théorique de l'équation de Young (II. 17), la méthode de Zisman (Zisman, 1964) s'appuie sur la considération suivante.

Un liquide mouille complètement un solide à condition que le travail de cohésion (W_{ll}), qui est le travail utilisé pour rompre les forces de cohésion entre les molécules de liquide, pour la formation de la surface du liquide soit inférieur au travail d'adhésion (W_{sl}), qui est défini par Dupré (Dupré, 1869) comme une mesure de l'énergie nécessaire pour séparer le liquide du solide. La différence entre ces deux grandeurs est le coefficient d'étalement ($S_{l/s}$).

Le coefficient d'étalement S est défini (Davies et Rideal, 1963 ; De Gennes, 1988) par :

$$S = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \quad (\text{II.18})$$

ou:

$$S_{l/s} = W_{sl} - W_{ll} \quad (\text{II.19})$$

Le coefficient d'étalement permet de décrire les situations de mouillage, à l'équilibre et hors équilibre.

A l'équilibre, la combinaison de l'équation (II.18) avec l'équation (II.17) donne :

$$S = \gamma_{LV} (\cos \theta - 1) \quad (\text{II.20})$$

Si $S > 0$ alors « $\cos \theta$ » > 1 , il n'existe aucun point où il puisse y avoir coexistence S-L-V, le liquide mouille entièrement le solide en s'étalant à la surface. On a donc :

$$W_{sl} > W_{ll} \quad \text{ou encore } \gamma_{SV} > \gamma_{SL} + \gamma_{LV}$$

Théoriquement, un coefficient d'étalement positif se traduirait par un angle de contact négatif, ce qui ne peut être mesuré expérimentalement.

Si le coefficient d'étalement est négatif ($S < 0$), le solide ne sera que partiellement mouillé. Le mouillage est imparfait et $\cos \theta < 1$. On a alors $W_{sl} < W_{ll}$.

Par ailleurs, la relation suivante permet de relier le travail de cohésion W_{sl} , l'angle de contact θ mesuré et la tension de surface du liquide selon l'équation suivante :

$$W_{SL} = \gamma_{LV} (\cos \theta + 1) \quad (\text{II.21})$$

Comme le travail de cohésion W_{ll} a été défini comme étant égal à $2\gamma_{LV}$ d'après Dupré, alors pour un angle de contact de 0° ($\cos \theta = 1$), le travail de cohésion est égal au travail d'adhésion, résultant en un coefficient d'étalement nul ($S = 0$). Lorsqu'un angle de contact de 0° est atteint, il s'agit de la valeur limite d'angle de contact, correspondant à un mouillage total du solide.

Le coefficient d'étalement est un outil d'utilisation très générale. Il inclut les études de mouillage dynamique et de mouillage d'équilibre. La comparaison des travaux d'adhésion et de cohésion permet alors de dire si le mouillage pour le système étudié est parfait ou non.

IV. Ecoulements diphasiques.

Le relargage en mer d'un produit chimique non miscible dans l'eau forme une seconde phase. Au sein de la colonne d'eau, le devenir de ce produit est régi par son écoulement et sa capacité à se solubiliser.

IV.1. Généralités.

Un produit chimique déversé en mer présente différents comportements selon ses propriétés physico-chimiques (solubilité, pression de vapeur...) et les conditions environnementales du milieu (température de l'eau, salinité...). Après un déversement de produits chimiques en surface ou une fuite d'une cargaison contenue dans une épave, les produits évoluent et peuvent être transférés dans la colonne d'eau, l'atmosphère ou les sédiments suite à l'action de plusieurs processus, tels que la dispersion, la migration, l'évaporation, la dissolution et l'écoulement diphasique.

D'après le système européen de classification « SEBC » et en anglais European Behaviour Classification System, les produits chimiques relargués en mer sont classés selon quatre catégories :

- F (Floater) : produit qui flotte à la surface de l'eau.
- E (Evaporator) : produit qui s'évapore.
- S (Sinker) : produit qui coule.
- D (Dissolver) : produit qui se dissout ou se disperse dans l'eau.

Ce système de classement, basé sur les caractéristiques physico-chimiques des produits, concerne les gaz, les liquides et les solides (Bonn Agreement, 2000). Nous allons maintenant examiner successivement les différents aspects du critère solubilisation figurant dans la classification.

IV.1.1. Solubilité.

La solubilité d'une substance chimique A dans un milieu B est définie comme la concentration maximale de A acceptable par un solvant B à une température donnée. Elle peut être déterminée en mesurant la concentration d'un composé dans une solution saturée. Elle est liée aux caractères du composé étudié (taille, forme de la molécule, forces d'interaction intermoléculaires, polarité...).

Elle est aussi dépendante du solvant. En effet, la solubilité d'un composé sera différente dans l'eau douce et dans l'eau de mer (plus riche en sel). Généralement, la solubilité d'un composé est moins importante dans un milieu salé que dans de l'eau douce. Ce phénomène est appelé « salting out ». Le cas contraire est nommé « salting in » (Voigt, 2001). La question a été examinée de façon exhaustive dans le paragraphe II.2.

IV.1.2. Cinétique de solubilisation.

La cinétique de solubilisation d'un produit chimique dans l'eau peut être définie comme la vitesse de transfert d'une masse de ce produit vers la phase aqueuse. Cette vitesse varie en fonction de la surface de contact entre l'eau et le produit, et donc en fonction de la forme et de la taille du panache de produit présent dans l'eau (Masutani et coll., 2002 ; Giovannacci, 2002 ; Titah-Benbouzid et coll., 2009).

Dans cette étude, le comportement cinétique de solubilisation des produits sera caractérisé en estimant les volumes et surfaces de contact de gouttes du produit présent dans l'eau au cours d'un écoulement diphasique réalisé dans un dispositif adapté qui sera décrit ultérieurement (Colonne Expérimentale du *Cedre*).

IV.2. Ecoulement diphasique des gouttes.

IV.2.1. Forme des gouttes.

Une goutte peut être caractérisée comme « un volume de liquide isolé dont la cohésion est assurée par les forces de tension superficielle » (Pocheau, 2010). Une goutte est sphérique si aucune force ne s'exerce sur elle (Wu et coll., 2002).

Sous l'effet de forces hydrodynamiques et d'effets gravitationnels, elle est susceptible de se déformer (Masutani, 2002). En se déformant, la goutte peut prendre, entre autres, une forme ellipsoïdale jusqu'à atteindre un point critique au-delà duquel elle va se casser (Whyte et coll., 2000).

IV.2.2. Taille des gouttes.

Durant cette étude, la forme des gouttes sera assimilée à un ellipsoïde aplati, c'est à dire un ellipsoïde ayant deux rayons égaux, $a=c$, supérieur au troisième, b . Les surfaces et volumes des gouttes seront calculés à partir des mesures de leur petit diamètre ($d=2b$) et grand diamètre ($D=2a$).

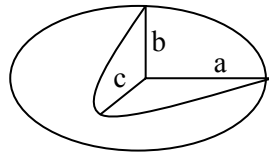


Figure II.8. Forme d'un ellipsoïde

Le volume d'un ellipsoïde aplati est donné par la formule : $V = \frac{4}{3} \times \pi a^2 b$ (II.22)

La surface apparente d'un ellipsoïde aplati, qui est la surface telle qu'elle apparait face à la caméra qui permet d'enregistrer les formes de gouttes est donnée par :

$$S_a = \frac{\pi \times d \times D}{4} \quad (\text{II.23})$$

La surface réelle d'un ellipsoïde aplati, qui est plus grande que la surface apparente et que présente la goutte en trois dimensions, est donnée par la formule suivante:

$$S = 2\pi \left(a^2 + \frac{b^2}{2e} \times \ln \left(\frac{1+e}{1-e} \right) \right) \quad (\text{II.24})$$

avec e excentricité de la goutte :

$$e = \sqrt{\frac{a^2 - b^2}{a^2}} \quad (\text{II.25})$$

L'excentricité mathématique (e) d'une courbe est un paramètre caractéristique d'une conique. En fonction des valeurs de (e), on obtient pour :

$e = 0$, un cercle

$0 < e < 1$, une ellipse

$e = 1$, une parabole

$e > 1$, une hyperbole

IV.2.3. Evolution des gouttes.

Lors de leur écoulement, les gouttes peuvent se briser ou coalescer suivant les conditions du milieu :

- les pressions locales exercées sur la goutte, les turbulences et les fluctuations de vitesse de la phase continue peuvent être à l'origine d'oscillations dans la goutte. Lorsque l'énergie cinétique du système dépasse l'énergie de tension interfaciale, la goutte peut se casser. Ainsi, si la vitesse d'écoulement de la phase continue est trop importante, la goutte sera susceptible de se briser (Simon et coll., 2003).

- inversement, lorsque deux gouttes rentrent en collision, elles ont une probabilité p_{coal} de coalescer, c'est à dire de fusionner en formant une goutte plus volumineuse (Giovannacci, 2002). Les fréquentes collisions de gouttes sont dues à leur mouvement aléatoire. Il faut aussi remarquer que la vitesse d'écoulement des gouttes varie en fonction de leur taille (Simon et coll., 2003).

Signalons que le régime d'écoulement des gouttes peut être défini par le nombre de Reynolds (Re). Celui-ci représente, le rapport entre les forces d'inertie et les forces de viscosité.

$$\text{Re} = \frac{\rho U d_{\text{eq}}}{\mu} \quad (\text{II.26})$$

où

ρ : masse volumique de la masse permanente en kg m^{-3} .

U : vitesse d'écoulement de la goutte en m s^{-1} .

d_{eq} : diamètre équivalent en m, qui est le diamètre de la goutte qui se comporterait de manière identique lors de d'analyse.

μ : viscosité dynamique en Pa s^{-1} .

On montre que :

- si $Re < 2000$, le régime est laminaire (écoulement ordonné),
- si $2000 < Re < 3000$, le régime est intermédiaire,
- si $Re > 3000$, le régime est turbulent (écoulement chaotique).

Dans le but d'étudier l'écoulement d'une goutte le long d'une colonne d'eau, il s'avère donc essentiel de limiter les processus de coalescence et de cassure. Le phénomène de cassure sera limité par l'homogénéité de l'eau contenue dans la colonne et en particulier par l'absence de remous. Le phénomène de coalescence sera limité en imposant un faible débit d'injection des produits dans la colonne.

Tous les éléments présentés dans ce paragraphe seront pris en compte lors du travail sur la colonne. Les détails de ce travail figurent dans les Annexes D et E.

Chapitre III. Matériels et Méthodes

I. Introduction.

Dans ce chapitre, nous présenterons toutes les expérimentations relatives aux aspects fondamentaux de notre démarche expérimentale. Nous décrirons les produits chimiques étudiés, le principe de chaque méthode ainsi que l'appareillage et tous les matériels utilisés pour notre étude.

Toute la verrerie utilisée pour les manipulations a fait l'objet d'un nettoyage soigneux. Après un temps de contact avec un mélange sulfo-chromique (constitué de 3 g de dichromate de potassium complété par 50 ml d'acide sulfurique concentré), la verrerie a d'abord été rincée à l'eau du robinet, puis à l'eau distillée puis séchée à l'étuve. Par mesure de sécurité, dans certains cas la verrerie a été nettoyée à l'acétone à la place du mélange sulfo-chromique car les produits chimiques tels que le Diméthylsulfure et le Méthacrylate de méthyle réagissaient fortement avec le mélange sulfo-chromique et pouvaient présenter un réel danger.

II. Produits chimiques étudiés.

Nous avons étudié les quatre produits chimiques suivants : Le DiMéthylDiSulfure (DMDS), le MéthAcrylate de Méthyle (MAM), le n-Butanol et la Méthyl Ethyl Cétone (MEC).

II.1. Nature des produits.

Pour les différentes expérimentations abordées, nous avons préparé, des solutions saturées en produits organiques, des solutions à la limite de saturation et des solutions de concentrations inférieures à la limite de saturation, dans l'eau pure ou dans l'eau salée. Nous définirons au fur et à mesure et pour chaque expérimentation les concentrations utilisées pour chaque produit chimique.

Nous avons utilisé :

- 1)- le DMDS de qualité analytique pure à 99 %, fourni par Arkema.
- 2)- le MAM de qualité analytique pure à 99 %, fourni par Arkema.
- 3)- le n-Butanol de qualité analytique pure à 99,5 %, fourni par Acros Organics.

- 4)- la MEC de qualité analytique pure à 99 %, fourni par Arkema.
- 5)- l'eau : utilisée comme solvant, elle est purifiée sur un système de filtration MilliQ de Millipore.
- 6)- le Chlorure de Sodium de qualité analytique, pur à 99,5 %, fourni par Sigma-Aldrich.
- 7)- l'eau de mer utilisée pour les expérimentations dans la colonne du *Cedre* et servant de solvant lors de l'injection des produits chimiques à étudier est une eau de mer de 27 kg m^{-3} de salinité, pompée dans le port de Brest, filtrée et traitée aux UV avant emploi. La température moyenne de l'eau pendant ces expériences est de $18 \text{ }^\circ\text{C}$.

II.2. Appareillage.

Les appareils utilisés sont :

- Chromatographe en phase gazeuse de l'espace de tête de type VARIAN 3900 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme pour le dosage des différents produits chimiques, utilisé lors de la détermination de la solubilité.
- Tensiomètre de type TD 2 AUTOMATIC TENSIO METER LAUDA en utilisant la méthode de Wilhelmy, avec une lame de platine dépolie, utilisé lors de la mesure de la tension superficielle et de la tension interfaciale.
- Goniomètre de type OCA 15 Plus Data Physics, utilisé lors de la mesure des angles de contact.
- Titreur automatique METTLER DL18, utilisé lors de la détermination de la solubilité de l'eau dans chaque produit chimique par la méthode de Karl Fischer
- Colonne Expérimentale du Cedre (C.E.C) et son dispositif annexe utilisés lors de l'étude des vitesses de solubilisation dans la colonne.

Une description précise de ces appareils est donnée dans les paragraphes suivants.

III. Détermination de la solubilité.

III.1. Définition

Trois points essentiels doivent être considérés lorsque la solubilité d'un produit dans l'eau est étudiée : la cinétique de solubilisation du produit (c'est-à-dire la vitesse à laquelle l'équilibre de phase est atteint), la limite de solubilité du produit pour différentes conditions de température et de salinité de la phase aqueuse (concentration en produit à l'équilibre de phase), et dans certaines circonstances, la sursaturation.

III.2. Cinétique de solubilité.

La détermination de la solubilisation en fonction du temps se fait par chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme (CPG-FID ; Ochiai et coll., 2001, Kim et coll., 2005, Catalan et coll., 2006). Plusieurs solutions salines saturées en produit chimique à température et salinité choisies sont préparées dans plusieurs vials sertis (à bouchon scellé) de 10 mL chacun ; chacun d'eux contient des proportions identiques d'eau et du produit étudié, correspondant à une sursaturation de la solution après équilibre ; chaque prélèvement de la phase aqueuse (à la seringue) se fait à un temps différent, ce qui permet d'étudier l'évolution des quantités dissoutes en fonction du temps. Le volume total de la solution de produit chimique à analyser dans chaque vial est de 10 mL. Le vide au dessus de la solution dans chaque vial est négligeable. Les vials sont mis sous agitation (barreau magnétique) à environ 100 tours par minute. Pour chaque mesure ou dosage, 5 mL de la solution aqueuse sont prélevés dans un autre vial de 10 mL serti. Avant la mesure, chacun de ces vials est placé dans un four afin de permettre l'équilibre de partage du produit étudié entre solution et phase vapeur.

La température et la durée de désorption utilisées pour chaque composant chimique sont données sur le tableau suivant :

Produit chimique	T=°C	Durée
DMDS	60 °C	60 ‘
MEC	60 °C	15 ‘
n-Butanol	80 °C	30 ‘

Tableau III.1. Température du four et durée de désorption pour chaque produit chimique.

Les cinétiques de solubilisation de chaque produit chimique à température et salinité choisies en fonction du temps sont déterminées lorsqu'un équilibre de solubilisation est atteint. Cette durée est également vérifiée pour d'autres conditions expérimentales de température et de salinité. La cinétique de solubilisation dans l'eau salée à 34 g L⁻¹ pour chaque produit chimique est représentée dans les figures suivantes :

DMDS

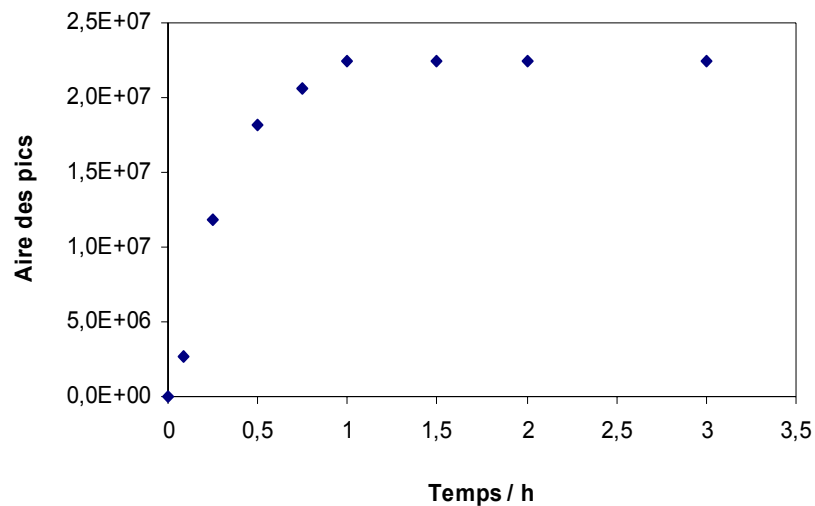


Figure III.1. Cinétique de solubilité du DMDS à 15 °C et 34 g kg⁻¹ salinité.

n-Butanol

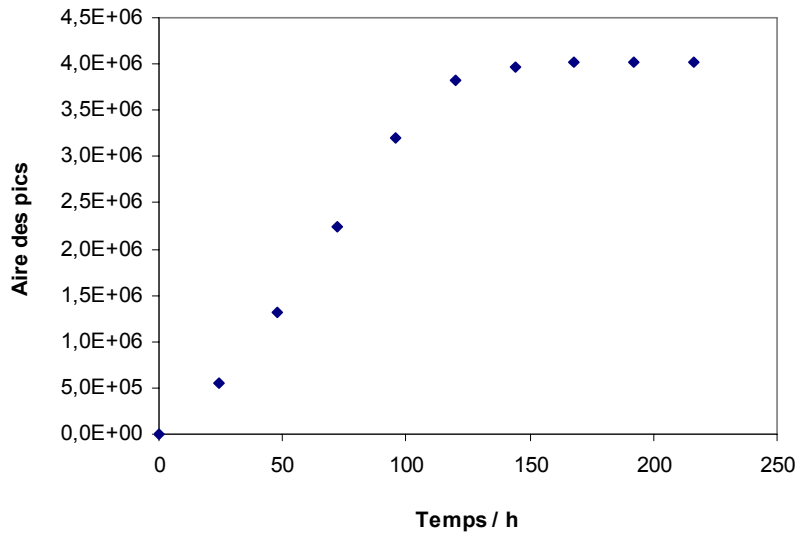


Figure III.2. Cinétique de solubilité du n-Butanol à 15 °C et 34 g kg⁻¹ salinité.

MEC

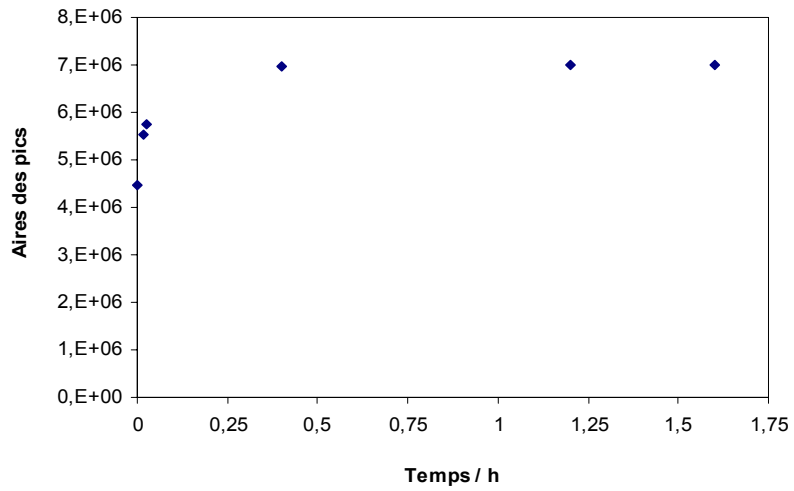


Figure III.3. Cinétique de solubilité de la MEC à 20 °C et 34 g kg⁻¹ salinité.

III.3. Limite de solubilité.

Afin de déterminer la limite de solubilité pour différentes conditions de température et de salinité, nous avons fait une sélection de températures et de salinités nous permettant d'établir un modèle explicatif des processus de solubilisation des différents produits étudiés ; en effet, notre but n'est pas d'établir simplement un modèle descriptif du phénomène, ce qu'un plan d'expérience aurait pu nous permettre de faire en ayant l'avantage de limiter au maximum le nombre d'expériences à réaliser. La sélection retenue tient compte des températures et salinités rencontrées habituellement dans l'environnement marin ainsi que des rares valeurs trouvées dans la littérature et qui donnent une idée des ordres de grandeur des différentes solubilités.

La sélection de températures et de salinités retenue est présentée dans le tableau III.2.

Salinité / g kg ⁻¹				Température / °C				
0	10	20	34	10	15	20	25	30

Tableau III.2. Sélection des conditions de salinité et de température retenues pour déterminer les limites de solubilité des produits chimiques.

A partir de ce choix, nous allons pour commencer établir une courbe d'étalonnage pour chaque température et salinité correspondantes et ce pour tous les composants étudiés. Pour une salinité donnée, cette courbe s'établit à partir d'une solution mère préparée en se servant éventuellement des données de la littérature, à une concentration proche de la limite de solubilité. Plusieurs vials sont préparés pour constituer un stock. Ils sont laissés pour agitation à 100 tours par minute pendant la durée nécessaire à la solubilisation pour chaque produit (voir cinétique de solubilisation) dans les conditions de températures déterminées. A partir de cette solution, nous choisissons notre gamme d'étalonnage pour construire la courbe. Nous préparons donc, par pesée et dans d'autres vials de 10 mL, serties, une série de solutions moins concentrées à raison de 10 mL par vial pour éviter l'évaporation dans un éventuel espace vide. Les vials sont mis en température sous agitation en étuve. Une fois l'équilibre de température et de dissolution établi, cette gamme est conditionnée dans des vials de 10 mL, serties, à raison de 5 mL de solution par vial, afin de mettre en œuvre la méthode de dosage chromatographique par espace de tête.

Avant la mesure, chacun de ces vials est mis dans un four à température et pour une durée spécifiques pour chaque produit à étudier, afin de désorber le composant dans la phase vapeur. Les conditions de températures du four ainsi que les durées de désorption correspondantes sont représentées sur le tableau III.1. Dans le processus de la méthode d'espace de tête des injections de 1 mL de vapeur pour le DMDS et 50 μ L de vapeur pour les composants restants sont effectuées dans un chromatographe phase gaz à ionisation de flamme CPG-FID de type VARIAN 3900 (figure III.4.), le signal du produit chimique concerné est obtenu à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme.



Figure III.4. Chromatographe phase gaz à ionisation de flamme (CPG-FID).

Les caractéristiques des colonnes pour chacun des composés étaient les suivantes :

- pour le DMDS, une colonne de type SPB 1 non-polaire de longueur 30 m, de diamètre 0,25 mm et d'épaisseur de film de 0,25 μ m ;
- pour la MEC, mêmes caractéristiques ;
- pour le n-butanol, une colonne de type SPB 1 polaire, de longueur 30 m, de diamètre 0,32 mm et d'épaisseur de film de 0,25 μ m.

-

Les conditions chromatographiques utilisées pour chaque produit chimique sont représentées sur le tableau suivant :

Produit chimique	Conditions				
	Injection	Injection T/C	Four T /C	FID T /C	Colonne
DMDS	Splitless	250	120	230	apolaire
MEC	Splitless	250	80	230	apolaire
n-Butanol	Split	140	40 / 240	25	polaire

Tableau III.3. Condition de chromatographie CPG-FID pour chaque produit chimique.

Nous avons donné un exemple de courbe d'étalonnage à une température et une salinité données pour chaque produit chimique dans les figures suivantes.

DMDS

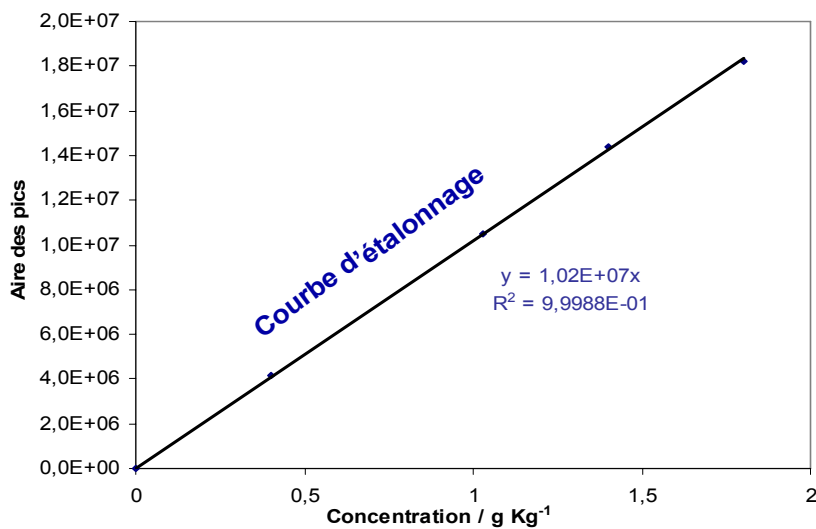


Figure III.5. Courbe d'étalonnage du DMDS à 15 °C et 0 g kg⁻¹ salinité.

n-Butanol

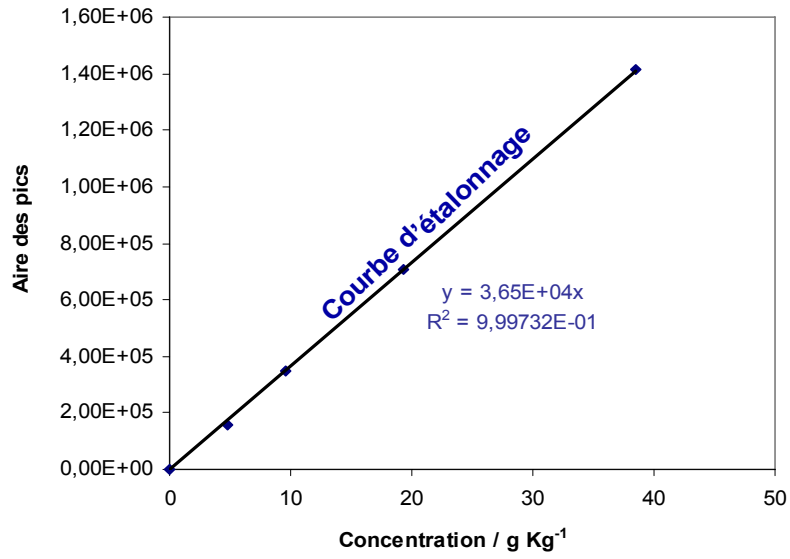


Figure III.6. Courbe d'étalonnage du n-Butanol à 20 °C et 0 g kg⁻¹ salinité.

MEC

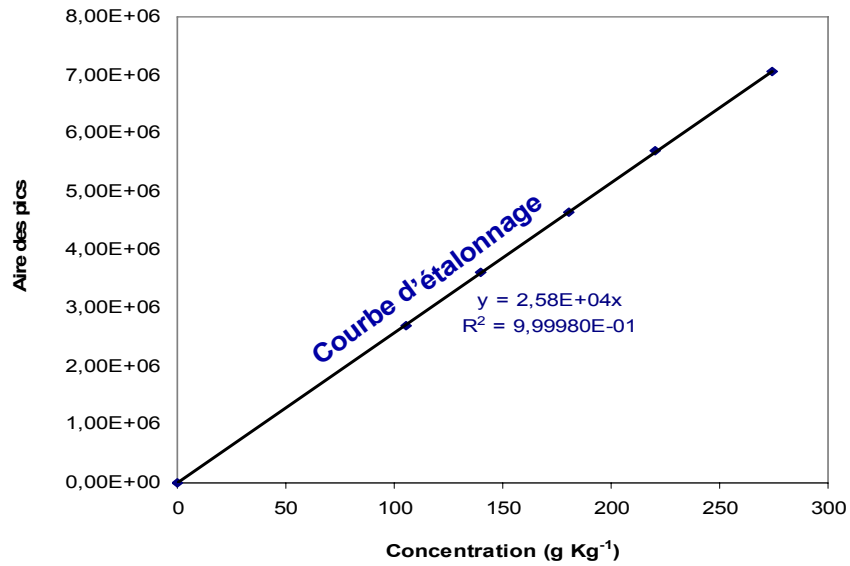


Figure III.7. Courbe d'étalonnage de la MEC à 10 °C et 10 g kg⁻¹ salinité.

Afin de déterminer la limite de solubilité des différents composants, plusieurs solutions saturées sont préparées en plus de la solution mère (qui a servi pour l'établissement de la courbe d'étalonnage). Ces solutions saturées sont de l'ordre de concentration supérieur à celui de la solution précédente, tout en évitant, bien-sûr, d'atteindre une phase de sursaturation. Lorsque la limite de solubilité est atteinte, la concentration en corps dissous dans l'eau demeure constante, ce qui représente la même quantité du même composé ajouté par des additions successives. Les points obtenus forment deux droites, l'une inclinée correspondant à la courbe d'étalonnage et l'autre à pente nulle sur laquelle pour chaque concentration ajoutée en produit, nous obtenons la même aire de pic selon la forme suivante : Aire de pic = f (poids de la phase organique dans la solution de départ).

A partir de ces deux droites, nous obtenons deux équations déterminées à l'aide de la méthode des moindres carrés et dont l'intersection donne la limite de solubilité recherchée (figures III.8., III.9. et III.10.). Ces expériences sont répétées à plusieurs températures, le solvant étant l'eau pure, puis des solutions salines à plusieurs teneurs en sel.

DMDS

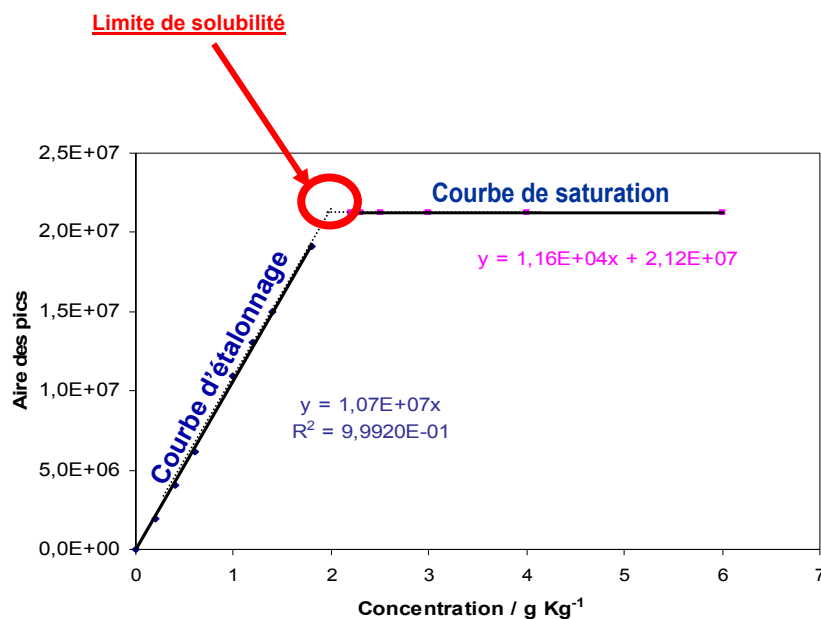


Figure III.8. Limite de solubilité du DMDS à 15 °C et 0 g kg⁻¹ salinité.

n-Butanol

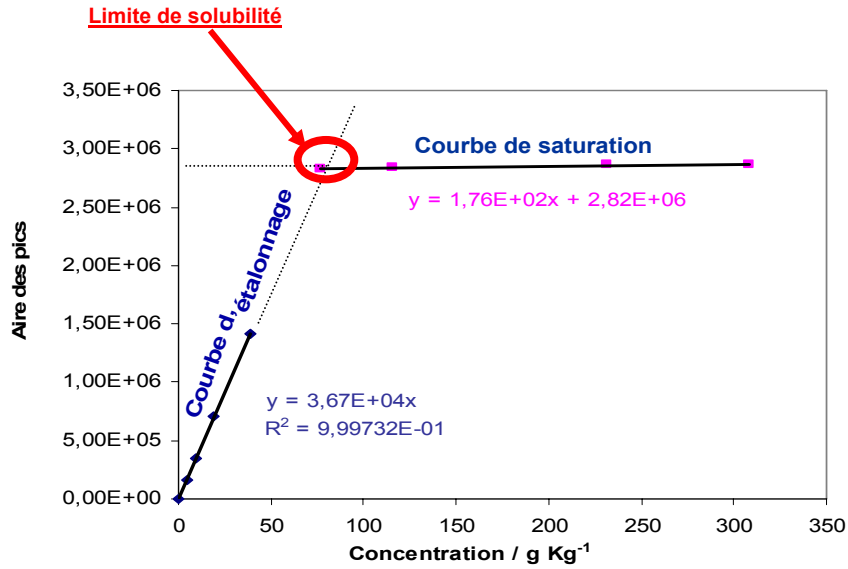


Figure III.9. Limite de solubilité du n-Butanol à 20 °C et 0 g kg⁻¹ salinité.

MEC

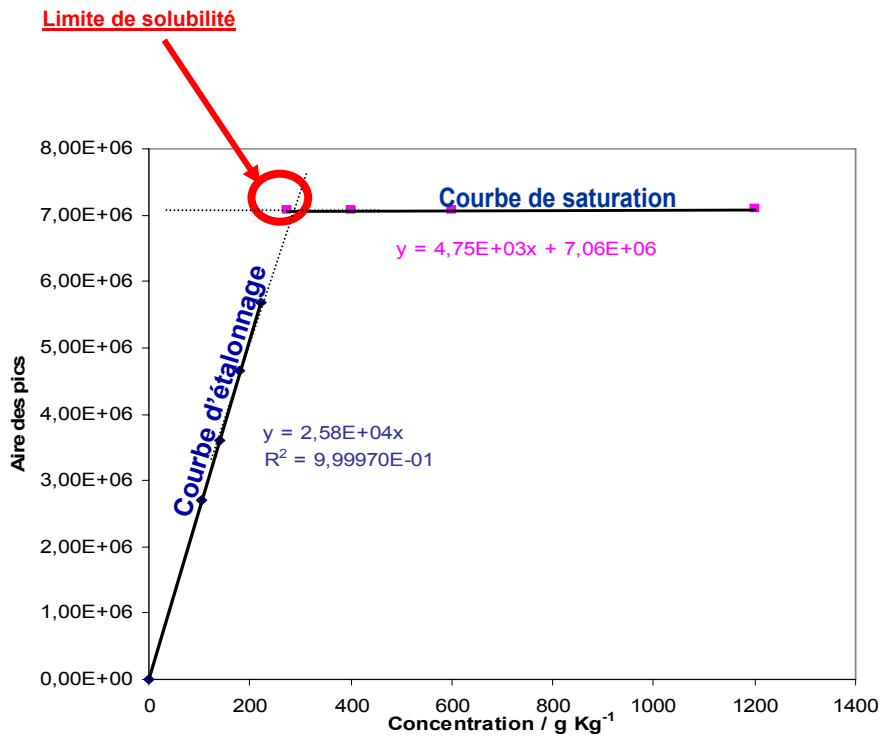


Figure III.10. Limite de solubilité de la MEC à 20 °C et 0 g kg⁻¹ salinité.

*Cas du MAM.

La méthode chromatographique précédemment décrite a donc été utilisée pour le DMDS, la MEK et le n-butanol. Cela a été possible parce qu'après saturation de l'eau par le produit, les deux phases liquides se séparaient correctement, ce qui permettait de prélever un échantillon de la phase riche en eau pour dosage. Avec le MAM, la séparation des phases était beaucoup moins nette, ce qui nous a conduits à changer de méthode. La limite de solubilité de MAM a été mesurée en employant la méthode classique connue sous le nom du point de trouble, adaptée afin de pouvoir travailler en milieu étanche pour des raisons de reproductibilité des expériences ainsi que des raisons de sécurité (Hefter, 2003).

➤ Description de la méthode.

Un échantillon d'environ 9 cm³ de solution de MAM de concentration voisine de la limite de solubilité à la température et à la salinité étudiées est scellé dans un vial de 10 cm³ contenant un barreau magnétique de dimension appropriée qui servira à l'agitation lors des mélanges. Le vial est mis dans un bain thermostaté sous agitation. Des volumes de MAM pur de l'ordre de 5 μL sont ensuite ajoutés successivement jusqu'à ce que le mélange se trouble, montrant ainsi que la limite de solubilité est atteinte. La solubilité limite est alors calculée à partir de la pesée initiale et du volume total de MAM ajouté pour obtenir le trouble.

III.4. Etude de la solubilité de l'eau dans le produit chimique.

Cette étude nous permettra de compléter nos données de solubilité et nous permettra par la suite de valider nos interprétations, et en particulier les approximations que nous proposons dans l'application des équations thermodynamiques, qui font intervenir des termes relevant à la fois de la phase riche en eau et de la phase riche en produit organique. La méthode adoptée, pour cela, est la méthode dite de Karl Fisher à l'aide d'un titreur automatique METLER DL18.



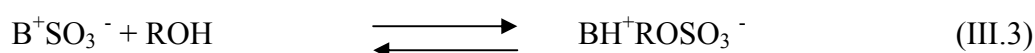
Figure III.11. Titreur automatique METLER DL18 (appareil Karl Fisher).

La détermination de l'eau selon Karl Fisher consiste à faire réagir stoechiométriquement l'eau avec l'iode, en présence d'anhydride sulfurique, de méthanol et d'une base adéquate. Le titrage est suivi à l'aide de deux électrodes de platine (« électrode à deux pointes ») dont les pôles sont raccordés à une source de courant. La tension mesurée sur la paire d'électrodes polarisées sert de signal d'entrée au régulateur. Quand les dernières traces d'eau ont été titrées, la tension tombe pratiquement à zéro: les électrodes sont dépolarisées par l'iode présent maintenant dans la solution; le faible courant électrique oxyde l'iode sur une électrode et réduit la même quantité d'iodure sur l'autre électrode.

La réaction de dosage se fait de la manière suivante : le réactif de Karl Fisher est composé de diiode et de dioxyde de soufre en solution dans une amine organique (B) et un alcool (R-OH). Initialement l'amine utilisée était la pyridine et l'alcool le méthanol, ce dernier étant remplacé maintenant par le méthoxy-2-éthanol. En présence d'eau, le diiode est réduit par le dioxyde de soufre suivant la réaction suivante:



La réaction est en fait plus complexe car l'amine neutralise les produits acides formés et l'alcool participe à la réaction tout en jouant également le rôle de solvant. On peut écrire les deux réactions suivantes :



Le composé formé dans la réaction (III.3) étant très stable, l'eau réagit quantitativement, mole à mole, avec le diiode.

Nous procédons à l'étalonnage du réactif de Karl Fisher avant le dosage de nos échantillons. Le titre du réactif de Karl Fisher se définit comme étant le nombre de mg d'eau pouvant réagir avec un ml de réactif. Il se détermine en introduisant dans la cellule de mesure une quantité d'eau connue qui est ensuite dosée par le réactif. Cet étalonnage peut se faire par introduction directe d'eau, à l'aide d'une solution étalon d'eau dans du méthanol ou par l'intermédiaire d'un composé qui cristallise avec un nombre de molécules d'eau déterminé, comme par exemple : l'acide oxalique (25,58 % d'eau), le perchlorate de sodium (12,83 % d'eau), l'acide picrique (7,29 % d'eau) et le tartrate disodique (15,66 % d'eau).

Avant l'expérimentation, nous avons préparé préalablement des solutions saturées en produit à étudier dans des ampoules à décanter, soit deux fois le volume de produit pour un volume d'eau pure ou salée à 34 g kg⁻¹. Après agitation, nous les avons laissées à l'équilibre de phases. Après décantation, deux phases se sont formées. Nous avons prélevé la phase organique à doser. A l'aide du titreur automatique, la teneur en eau est déterminée sur un échantillon de 250 µL, 500 µL, 5 mL ou même 20 mL pour certains produits car nous devons à chaque fois adapter le volume de l'échantillon à la quantité d'eau qu'il contient, qui dépend de la solubilité de l'eau dans le produit étudié. L'expérience est reproduite 5 fois afin d'avoir une bonne reproductibilité des résultats obtenus. La moyenne des résultats établit la limite de solubilité de l'eau dans le produit chimique.

IV. Détermination des propriétés de surface. Etalement.

Nous avons caractérisé la tension superficielle et les propriétés de mouillage des produits étudiés ici en eau pure et en eau salée; avec pour but de caractériser l'étalement d'un liquide accidentellement répandu sur différentes surface.

IV.1. Principe.

Nous avons mesuré la tension superficielle et interfaciale par la méthode de la lame de Wilhelmy. L'une des extrémités d'une lame est plongée dans le liquide, l'autre est reliée à un capteur de force. Ce dernier permet de mesurer la force nécessaire pour augmenter de façon contrôlée l'aire de la surface d'un liquide en l'étirant par émergence ou immersion de la lame qui doit être parfaitement mouillable par le liquide. Dans notre étude, nous avons procédé par immersion, c'est-à-dire que la lame effleure l'interface par son bord inférieur.

IV.2. Mesure de la tension de surface (interface liquide-air).

La tension superficielle des différents produits chimiques purs à 20°C a été mesurée avec un Tensiomètre de type TD 2 AUTOMATIC TENSIO METER LAUDA par la méthode de Wilhelmy, avec une lame de platine dépolie (figure III.12).

On pose la cellule de mesure sur le plateau mobile du tensiomètre. Cette cellule est à double paroi et elle est reliée à un thermostat qui permet la circulation d'eau à 20 °C dans la paroi ; le tout est mis dans une enceinte thermostatée à 20°C. Lorsque la température désirée est atteinte dans la cellule de mesure, on la remplit, environ aux 2/3, avec la solution à étudier. On la couvre par deux lames de verres (en laissant un espace suffisant pour que le fil de la lame de platine passe, sans les toucher, entre les deux lames de verre) pour éviter la pollution de la surface.

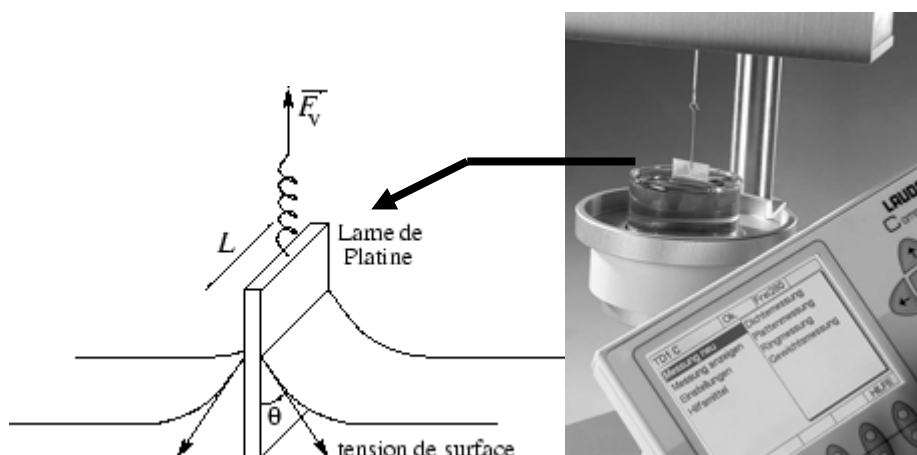


Figure III.12. Mesure de la tension superficielle par la méthode de Wilhelmy.

Avant de commencer la mesure, on nettoie la lame de platine dépolie au mélange sulfochromique puis on la rince à l'eau distillée. Ce traitement permet à l'eau de mouiller parfaitement la lame. Puis on chauffe celle-ci sur un bec électrique pour, en particulier, calciner toute trace organique.

On suspend ensuite la lame au crochet du tensiomètre, le bord inférieur de la lame devant être parallèle à la surface du liquide.

Le tensiomètre permet de mesurer, à l'aide d'un capteur de force, la traction exercée sur les deux faces de la lame de platine au contact de la surface du liquide (figure III.12).

Au maximum de tension, on a la relation suivante :

$$F = \gamma 2l$$

F est la force mesurée, γ est la tension superficielle du liquide en mN m^{-1} et l est la largeur de la lame, à multiplier par deux pour tenir compte des deux faces de la lame.

On obtient ainsi la relation suivante:

$$\gamma = F / 2l$$

Le tensiomètre donne, par l'intermédiaire d'un logiciel de calcul, le résultat de la tension superficielle mesurée directement sur un afficheur. On doit pour cela entrer au préalable le poids et la longueur de notre lame ainsi que le poids d'un cavalier de masse précisément connue qui permet d'étalonner le tensiomètre.

La méthode de la lame est très délicate. Elle nécessite un calibrage préalable de l'appareil. On ajuste le zéro par une mesure à vide (sans tension appliquée). On vérifie ensuite les réglages de l'appareil, ainsi que l'état de la lame (et la pureté de l'eau) avec un liquide dont on connaît la tension superficielle (l'eau pure). Le calibrage doit être renouvelé chaque jour et à chaque fois qu'on change la solution à étudier.

Pour la mesure de la tension superficielle de l'eau et des différents produits chimiques, nous avons fait un test de répétabilité afin de calculer la moyenne, l'écart-type et ensuite le coefficient de variation.

IV.3. Mesure de la tension interfaciale (interface liquide-liquide).

La mesure de la tension interfaciale entre la phase riche en produit chimique et la phase riche en eau à l'équilibre de phase a été effectuée à la même température (20 °C), en formant un volume de la phase riche en produit chimique sur un volume de la phase riche en eau. Cette méthode a permis de mesurer en plus les tensions superficielles des deux phases riches en produit chimique et en eau pour chaque étude. Pour ce faire, le matériel utilisé doit être strictement nettoyé, comme cité auparavant pour la tension superficielle. La mesure se fait par le même appareil de tensiométrie soit un Tensiomètre de type TD 2 AUTOMATIC TENSIO METER LAUDA par la méthode de Wilhelmy à une température de 20 °C. L'appareil est calibré et étalonné comme pour la tension superficielle.

Pour préparer les solutions à étudier, un mélange d'eau et de produit chimique doit être mis en équilibre de phase à 20 °C, au préalable dans une ampoule à décanter, en s'appuyant sur une étude préalable de la cinétique de solubilisation réciproque de l'eau et du produit étudié (II.2. cinétique de solubilisation).

Ces solutions sont laissées dans l'ampoule le temps nécessaire pour obtenir l'équilibre. Nous avons, finalement, la formation de deux phases: une phase riche en produit organique (phase organique) et une phase riche en eau (phase aqueuse). La figure suivante schématise la préparation des solutions à l'équilibre.

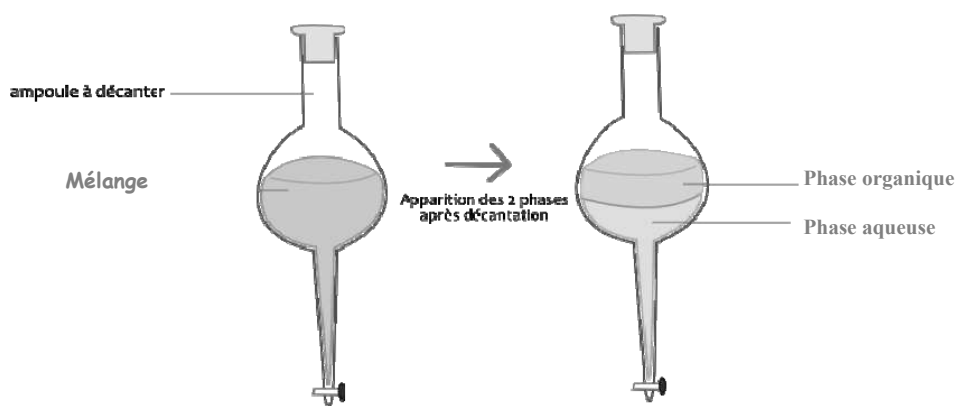


Figure III.13. Schéma du montage de la décantation.

Nous prélevons, par la suite, les deux phases séparément dans des flacons bouchés puis nous procédons à l'analyse des deux phases. La marche à suivre est la suivante.

Tout d'abord, nous approchons la lame très près de la surface de la cellule dans laquelle nous avons introduit l'une des phases (organique ou aqueuse, selon le produit chimique à analyser). Nous mesurons la tension superficielle de l'une des phases. La mesure sera répétée plusieurs fois comme pour la mesure de la tension superficielle. Ensuite, nous rajouterons la deuxième phase dans la cellule à l'aide d'une pipette en faisant glisser petit à petit contre la paroi de la cellule afin d'éviter encore une fois de briser cet équilibre de phase. Nous procédons à la mesure de la tension superficielle de cette deuxième phase comme pour la première.

Pour la mesure de la tension interfaciale, nous calibrons et tarons l'appareil lorsque la lame est complètement plongée dans la phase supérieure (l'interface, ici est liquide-liquide), puis nous procédons à la mesure de la tension interfaciale comme pour la tension superficielle avec plusieurs répétitions de la mesure.

Remarque : Toutes nos mesures de la tension interfaciale ont été réalisées par le biais du tensiomètre TD 2 AUTOMATIC TENSIO METER LAUDA sauf pour le DMDS pour lequel nous avons trouvé des difficultés de mesure de la tension. En effet, cet appareil est automatisé pour mesurer des tensions interfaciales dans des systèmes où c'est la phase inférieure qui mouille préférentiellement la lame. Or, dans les diphasiques eau-DMDS, c'est la phase supérieure (riche en eau) qui mouille préférentiellement.

Nous avons été contraints de refaire toutes les mesures de tensions superficielles et interfaciales en utilisant un tensiomètre TD 1 LAUDA, plus simple mais un peu moins précis.

IV.4. Mesure de l'angle de contact (solide « plan »-liquide-gaz) ou (solide « plan »-liquide 1-liquide 2).

La mesure d'angle de contact rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité. La méthode consiste à mesurer l'angle que fait la tangente au profil d'une goutte déposée sur le substrat, avec la surface du substrat solide, supposé plan et horizontal. Elle permet de mesurer l'énergie de surface du liquide ou du solide. La mesure de l'angle de contact permet d'accéder à l'énergie libre d'une surface. Elle permet aussi la discrimination de la nature polaire ou apolaire des interactions à l'interface liquide-solide.

On peut ainsi déduire le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface. Nous avons déterminé nos expériences de mouillage par observation directe d'une goutte posée sur une lame de verre parfaitement propre au contact de l'air d'une part, et par observation d'une goutte de produit posée sur une surface de verre parfaitement propre au sein d'une masse d'eau, d'autre part.

IV.4.1 Principe de la mesure.

L'appareil de mesure est un appareil de type Data Physics OCA 15 plus, montré sur la figure suivante :

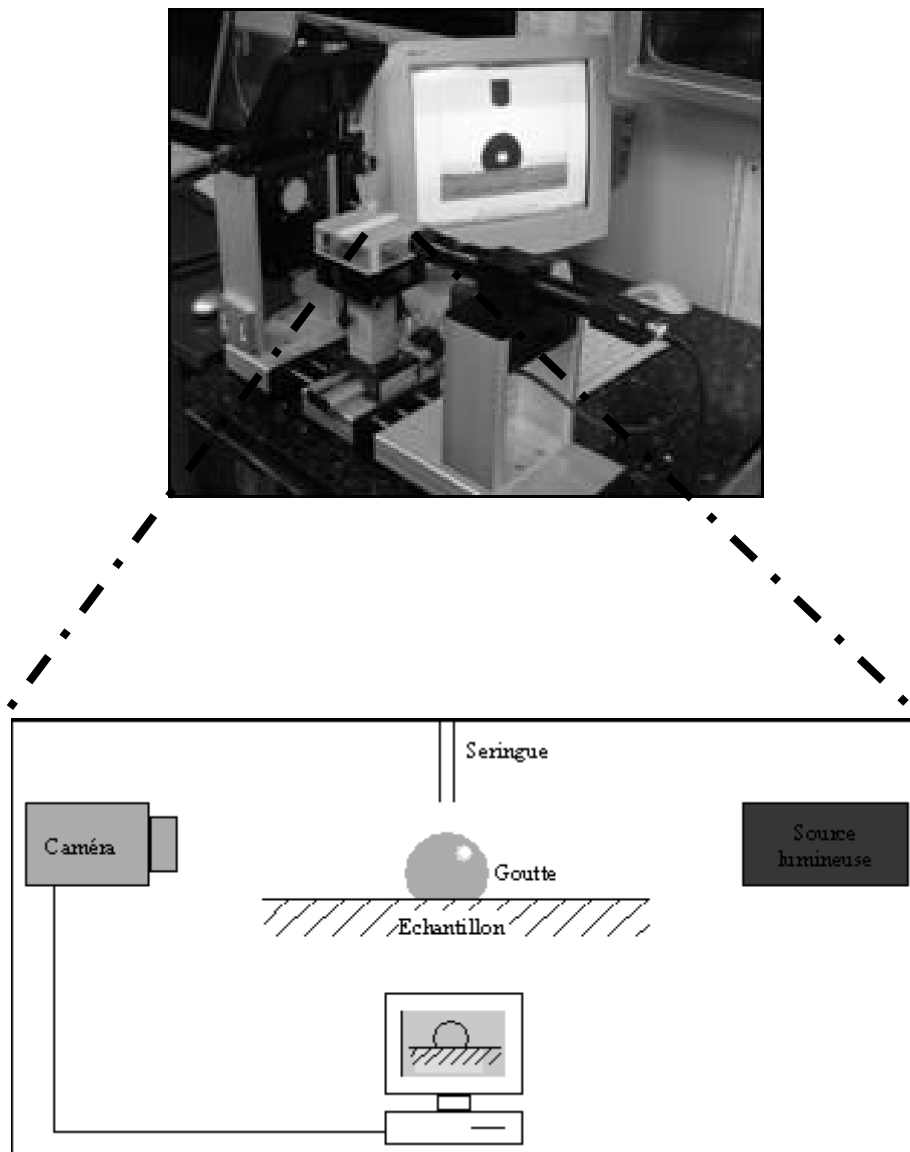


Figure III.14. Schéma représentant l'appareil de mesure d'angle de contact.

En pratique, une goutte de liquide est déposée à l'aide d'une seringue sur la surface d'une plaque en verre nettoyée, lavée et séchée préalablement. La mesure de l'angle se fait à partir d'images capturées par un PC via une caméra. Un logiciel permet de numériser le contour de la goutte par traitement des images. Il détermine ensuite l'angle de contact grâce à des méthodes d'interpolation ou par arcs de cercles. Une enceinte permet d'isoler le système goutte d'eau-air des contaminations extérieures.

Afin d'effectuer les mesures, nous disposons d'une mini-enceinte contenant le porte-échantillon, enceinte adaptée au positionnement de l'échantillon, fermée et thermostatée, n'ayant qu'une petite ouverture qui permet à l'aiguille de la seringue à partir de laquelle se forme la goutte de s'introduire à l'intérieur. L'eau ainsi que les produits chimiques sont maintenus à une température de 20 °C (température d'analyse). Avant chaque dépôt d'une goutte de produit chimique sur la lame, nous disposons dans l'enceinte de part et d'autre, plusieurs petites cuves en verre remplies du même composé chimique à analyser (afin de saturer l'ambiance et d'éviter les phénomènes d'évaporation dans l'enceinte). Cette méthode nous a permis de mesurer l'angle de contact à l'interface solide « plan »-liquide-gaz.

IV.4.2 Mesure d'un angle de contact entre deux phases liquides au contact d'un solide.

Nous avons aussi procédé à des mesures des angles de contact observés entre les deux phases liquides formées à saturation réciproque par le mélange de ces produits chimiques avec l'eau, quand ces systèmes sont en contact avec un solide plan (solide « plan »-liquide 1-liquide 2). C'est une schématisation de l'étude de l'aptitude à l'étalement de phases organiques accidentellement répandues sur des surfaces solides immergées dans l'eau.

Nous avons préparé, au préalable, les solutions en équilibre de phases (méthode citée dans la partie III.3). Nous prélevons la phase aqueuse de chaque produit chimique dans une cuve spécifique à angles droits (une grande cuve utilisée pour des mesures de spectroscopie, par exemple). Nous injectons une goutte de phase organique toujours maintenue à une température de 20 °C dans cette phase aqueuse toujours thermostatée à la même température. Puis, nous mesurons l'angle de contact formé à l'interface solide - liquide 1 (phase organique) - liquide 2 (phase aqueuse).

Nous avons rencontré des difficultés dans la réalisation de cette expérimentation notamment dans les produits chimiques à densité plus faible que celle de l'eau. Pour le DMDS, qui a une densité plus importante que celle de l'eau et l'eau de mer, le problème ne se pose pas car il

suffit d'injecter la goutte riche en phase organique directement dans la solution riche en phase aqueuse. Seulement, pour les autres produits chimiques qui ont une densité inférieure à celle de l'eau, la goutte riche en phase organique va se retrouver à la surface puis s'étaler complètement. Pour palier ce problème, nous avons préféré remplir notre cuve d'une solution riche en phase organique, cette fois-ci. Puis, nous avons injecté une goutte d'une phase riche en eau, qui se pose sur la surface de verre par gravité. La mesure de l'angle formé par la goutte à l'interface solide - liquide 1 (phase aqueuse \equiv goutte) - liquide 2 (phase organique \equiv milieu dans lequel se produit l'étalement de la phase 1 sur le solide) n'est pas la mesure recherchée, puisque celle-ci concerne l'étalement d'une phase organique sur un solide (modèle de roche, de coque de bateau ...) dans un environnement aqueux, salé ou non. Néanmoins, cette méthode nous permettra, par la suite, de calculer l'angle concerné par déduction.

A partir d'un angle de contact (α) mesuré dans une phase α , nous allons calculer l'angle (β) recherché à partir du $\cos(\alpha)$.

D'après l'équation de Young (II.17), on a :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta$$

ce qui donne dans notre cas (cas a de la figure III.15):

$$\gamma_{S\alpha} = \gamma_{S\beta} + \gamma_{\beta\alpha} \cos(\alpha). \quad (\text{III.4})$$



Figure III.15. Mesure directe de l'angle (β) dans le cas d'un produit coulant (a) et par l'intermédiaire de l'angle (α) dans l'expérience possible pour un produit flottant (b).

Et nous voulons obtenir (β) dans la situation b où la mesure automatique nous donnera (α):

$$\gamma_{S\beta} = \gamma_{S\alpha} + \gamma_{\alpha\beta} \cos(\beta). \quad (\text{III.5})$$

On remplace l'équation (III.4) dans l'équation (III.5) et nous obtenons :

$$\cos(\beta) = -\cos(\alpha)$$

ou : $\cos(\beta) = \cos(\pi - (\alpha))$

donc : $(\beta) = (\pi - (\alpha)) \quad (\text{III.6})$

Ce résultat peut très simplement se lire sur les figures III.14' a et b, à condition de garder à l'esprit que les tensions interfaciales sont les mêmes dans les deux cas (ce que nous avons imposé dans les équations).

V. Etude des écoulements diphasiques.

V.1. Présentation.

Nous parlons d'écoulement diphasique lorsque nous nous retrouvons face à deux liquides ou un gaz et un liquide présentant deux phases non miscibles ayant des caractéristiques dynamiques non identiques. Par exemple, l'écoulement d'eau avec des bulles de gaz ou avec des particules de sédiment, l'écoulement de gaz avec des particules ou des gouttes de liquide.

Dans notre cas, nous avons étudié l'écoulement des gouttes d'un liquide (produit chimique) au sein d'un autre liquide : l'eau de mer. Cet écoulement, est réalisé sous forme de gouttelettes, dans la Colonne Expérimentale du *Cedre* (C.E.C) décrite ci-dessous.

La C.E.C. permet, par exemple, de simuler la cinétique de solubilisation d'un produit lors de sa remontée dans la colonne d'eau à partir des cuves d'une épave afin d'évaluer correctement la menace pour les intervenants et pour l'environnement, ainsi que l'intérêt et les possibilités de lutte contre la pollution. A l'identique, le même type d'étude peut être réalisé sur des polluants de densité supérieure à celle de l'eau de mer et qui seraient relargués à partir d'un navire présentant une brèche, ou d'un conteneur à la dérive.

Comme indiqué dans le chapitre II, une gouttelette isolée sera sphérique mais, soumise à différentes forces, telles que la pesanteur ou les forces interfaciales (Danmoto et coll., 2004). elle prendra la forme d'un ellipsoïde aplati, dont les deux axes situés dans le plan horizontal seront de longueur égale, l'axe vertical étant de plus faible longueur). Des modèles du comportement de gouttelettes ont été établis, fondé sur l'hypothèse d'une telle forme (Wu et coll., 2002). Les pressions locales sur une gouttelette (par exemple tourbillons) et les variations de vitesse relativement à la phase (aqueuse) continue peuvent être responsables de quelques mouvements d'oscillations de la gouttelette.

Ceci peut avoir comme conséquence des collisions de gouttelettes suivies de leur coalescence (Giovannacci, 2002), mais comme il a été déjà dit, les gouttelettes peuvent également être cassées quand l'énergie cinétique dépasse l'énergie extérieure (Whyte et coll., 2000 ; Simon et coll., 2003).

Tous ces phénomènes doivent être pris en considération pour analyser l'écoulement et le comportement de gouttelettes afin d'obtenir le taux de dissolution par leur caractérisation.

V.2. Description de l'appareillage (C.E.C).

V.2.1. La colonne.

La colonne d'eau du *Cedre* est un outil expérimental unique au monde. De forme hexagonale, elle mesure 5 m de haut (Figures III.16, III.7, III.18). La distance entre faces opposées est de 80 cm (Figures III.17 et II.18). Son volume total est de 3550 litres et son volume utile (partie de la colonne visible de l'extérieur) est de 2500 litres. Pour limiter l'action corrosive de l'eau de mer et des différents produits chimiques testés, la colonne a été construite en acier inoxydable, de type 316 L. Quatre des six faces de la colonne sont formées par des hublots en verre feuilleté d'une épaisseur de 16 mm. Des néons éclairent la colonne afin d'optimiser la visualisation de l'écoulement du polluant à l'intérieur de celle-ci. Un tuyau relie le haut de colonne à une hotte afin de contrôler le dégagement de vapeur, et de conserver la pression atmosphérique à la surface de l'eau. Afin d'éviter tout accident lié à une forte augmentation de pression, la colonne est, en plus, équipée d'une soupape de sécurité.



Figure III.16. Colonne Expérimentale du Cedre (C.E.C).Vue générale.

Un dispositif d'injection peut être placé en bas de colonne afin d'étudier la remontée des produits ayant une densité inférieure à celle de l'eau de mer (Figure III.17), ou en haut de colonne pour étudier la sédimentation des produits ayant une densité supérieure à celle de l'eau de mer.

Pour toutes les expérimentations décrites dans notre étude, l'eau de mer utilisée est de l'eau filtrée et traitée par *Océanopolis* (aquarium de Brest). Sa salinité est égale à 27 kg.m^{-3} . La température moyenne de l'eau pendant les expériences est de 18°C . Nous avons noté que lorsque les produits sont injectés en bas de colonne, (profondeur = -305 cm), la pression au niveau de l'orifice de la canne d'injection (pression initiale) est égale à $1,3 \text{ bar}$ et que lorsque les produits sont injectés en haut de colonne, (profondeur = -5 cm), la pression au niveau de l'orifice de la canne d'injection (pression initiale) est égale à 1 bar .

Une mire graduée de 3 mètres de long (règle en plastique graduée en centimètres) est placée à l'intérieur de la colonne.

Le zéro de la mire est placé de façon à correspondre à la surface de l'eau (à l'exception des expérimentations réalisées sur des produits de densité supérieure à celle de l'eau car la canne d'injection est placée à un niveau inférieur par rapport à celui du zéro de la mire). Les graduations servent aux paramétrages des logiciels vidéo.

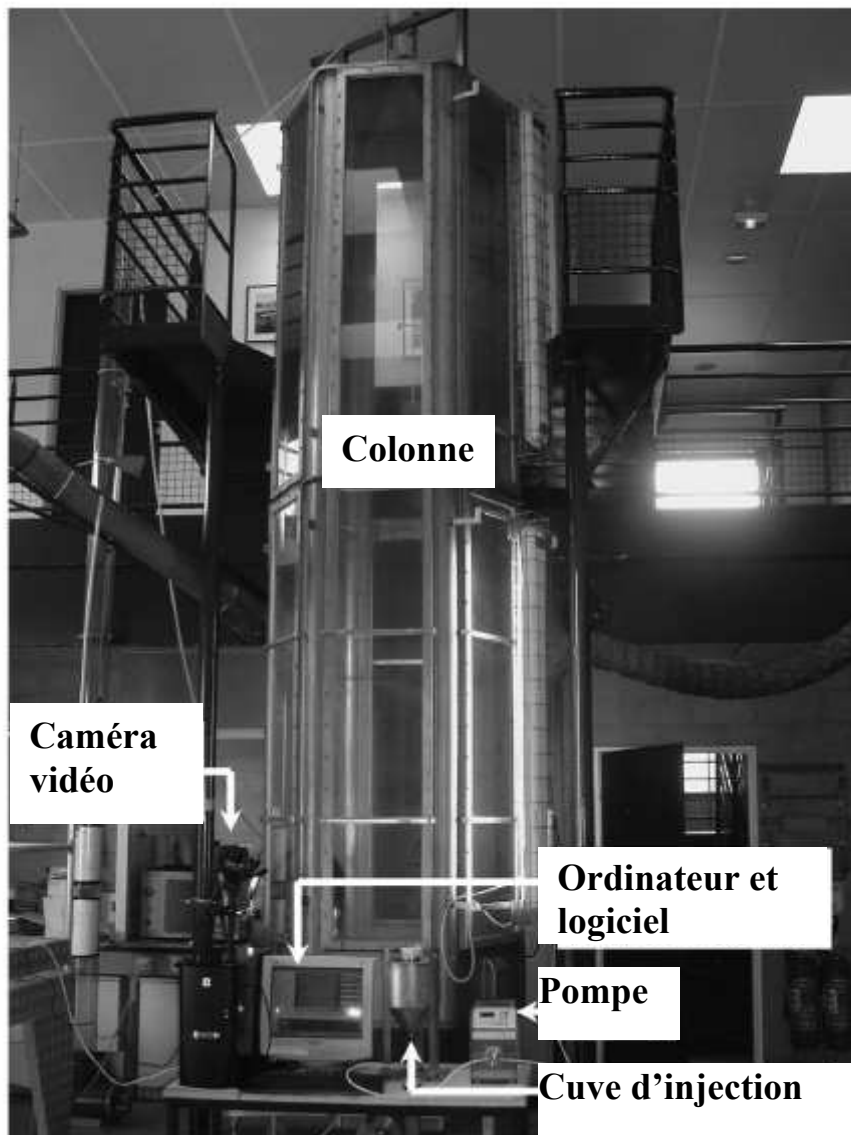


Figure III.17. La colonne expérimentale du *Cedre* (C.E.C.) et ses outils.

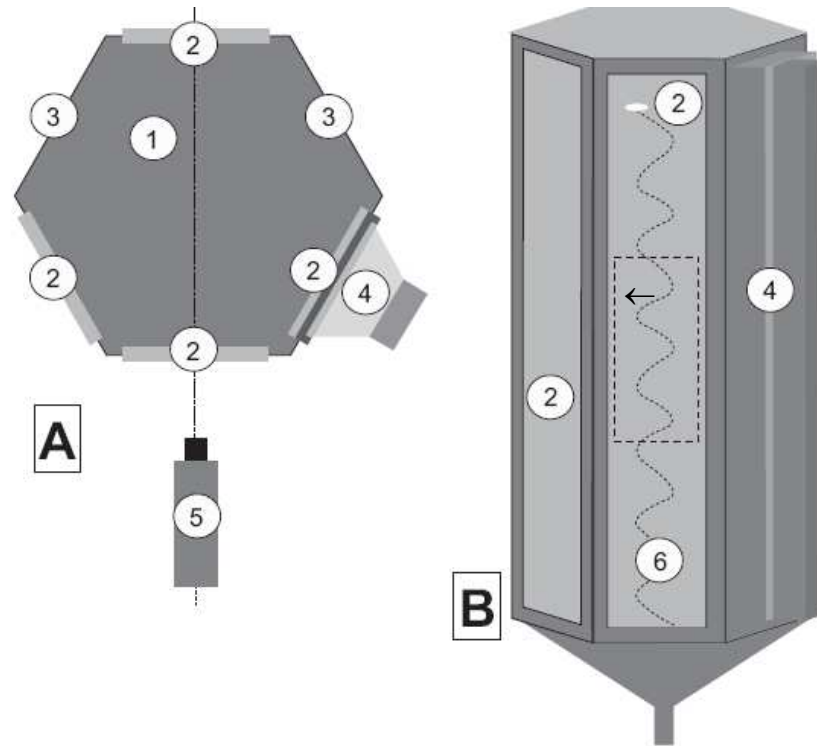


Figure III.18. Schéma explicatif de la Colonne Expérimentale du *Cedre*.

- (A) Section horizontale de la colonne avec position de la caméra : (1) l'eau de mer à l'intérieur de la colonne, (2) faces vitrées, (3) faces opaques, (4) trou d'homme (hublot), (5) caméra vidéo digitale sur support.
- (B) Diagramme général de la colonne : (2) faces vitrées, (4) trou d'homme (hublot), (6) mouvement hélicoïdal d'une goutte dans la colonne.

V.2.2. Le dispositif d'injection.

La cuve permet le stockage des produits chimiques avant leur injection dans la colonne. Un système de soupapes, réalisé par l'intermédiaire d'une lamelle d'acier inoxydable fixée à l'intérieur du bouchon et qui vient se plaquer contre un joint torique, permet d'éviter toute dépressuration de la cuve pouvant résulter du pompage. Ce système évite aussi tout dégagement de vapeur. Cette cuve, d'un volume de 5 litres est supportée par trois pieds soudés à une base qui lui confère une assise sûre.



Figure III.19. Cuve d'injection.

La canne d'injection est une tige en acier inoxydable de 40 cm de long. Sa longueur permet d'injecter les produits à tester au centre de la colonne.

Lors des différentes expériences réalisées dans cette étude, une buse de 2 mm de diamètre a été ajoutée en sortie d'orifice.



Figure III.20. Canne d'injection.

Dans notre étude, la position de la canne sera notée P_0 . Les autres points seront déterminés par rapport à celui-ci (selon un axe vertical dirigé vers le haut de la colonne) :

- P_h caractérise un point éloigné d'une distance h (cm) de P_0 .
- Un signe (+) sera utilisé si P_h se situe à une profondeur plus faible que P_0 , positionnement de la canne permettant l'étude des écoulements de produits chimiques de densité inférieure à celle de la phase aqueuse (c'est-à-dire injection des produits en bas de colonne).

- Un signe (-) sera utilisé si P_h se situe à une profondeur plus élevée que P_0 , positionnement de la canne permettant l'étude des écoulements de produits chimiques de densité supérieure à celle de la phase aqueuse (c'est-à-dire injection des produits en haut de colonne).

V.2.3. La pompe.

Une pompe à engrenage, de marque ISMATEC et de type ISM 918, est utilisée pour injecter les substances chimiques dans la colonne. La vitesse de pompage, exprimée en tour/min et les débits d'injection sont fonction des têtes de pompe utilisées. Pour nos expériences, la tête de pompe de marque MICROPUMP et de type GA-T23 a permis de couvrir des vitesses d'injection allant de 60 à 6000 tours/min (= 5,83 à 583 ml.min⁻¹).



Figure III.21. Pompe à engrenage.

En fonction des caractères physico-chimiques des produits et plus particulièrement la viscosité, le débit affiché et le débit réel ne coïncident pas. Il est donc nécessaire de faire un étalonnage de la pompe pour chaque produit. Pour cela, nous affichons un débit proche du débit optimal et à l'aide d'une éprouvette, on mesure le temps pour un volume donné, ce qui nous permet d'obtenir le débit réel; cette manipulation est répétée trois fois, ce qui permet d'avoir la correspondance entre débit réel et débit affiché (Annexe B).

Ce dispositif (C.E.C) est complété par un appareillage qui combine système d'acquisition de vidéo et informatique afin de procéder aux différentes mesures permettant de caractériser les cinétiques de solubilisation des gouttes de produit chimique lors de leur trajet au sein de la colonne d'eau (figure III.18).

V.2.4. Le dispositif d'acquisition et traitement vidéo.

V.2.4.1. La caméra

Une caméra numérique Sony DCR-TRV8 positionnée face à une des vitres de la colonne est utilisée pour la prise vidéo. Celle-ci, reliée à un ordinateur, permet la capture instantanée des films via le logiciel U-lead vidéo.

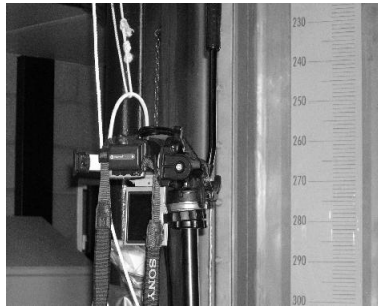


Figure III.22. Caméra Sony CDR-TRV8.

V.2.4.2. Le positionnement de la caméra.

La caméra vidéo a été placée devant une fenêtre à une distance environ de 10 cm et puis mise au point sur une mire de 3 m également utilisée pour le calibrage de l'appareil-photo et du logiciel (Aviméca). La mire, graduée en centimètres, a été placée le long de l'axe vertical à l'intérieur de la colonne.

Elle filme la gouttelette dans un champ de 10 cm sur 10, et on suppose que le volume de cette gouttelette ne change pas pendant son trajet dans ce champ (c'est-à-dire sur une distance de 10 cm). Pour déterminer le taux de dissolution, plusieurs visées sont réalisées, à des hauteurs différentes dans la colonne, la première d'entre elle à 15 cm en dessous (ou en dessus, selon que le produit est coulant ou flottant) du point d'injection, car trop près de ce point, les variations de forme de gouttes sont trop importantes. L'écartement des hauteurs de visée dépendra de la capacité de dissolution de chaque produit. Quand le produit est fortement soluble, les gouttelettes seront observées jusqu'à 1 m au dessous de la première position. Pour les moins solubles, cette distance peut être augmentée jusqu'à 2,5 m.

V.2.4.3. Acquisition Vidéo et traitement des images.

Après injection du produit chimique, un temps de 30 secondes de film vidéo de l'écoulement de gouttelette a été acquis à plusieurs profondeurs précédemment définies, à un taux de 25 images par seconde.

Pour l'analyse, chaque film a été découpé en images de 720 par 576 pixels afin de déterminer la surface et le volume de chaque gouttelette. Les observations visuelles ont prouvé que les gouttelettes ont une forme d'ellipsoïde aplati avec un axe vertical de symétrie. Il a été également observé que dans les mouvements ascendants ou descendants, le chemin des gouttelettes n'était pas linéaire mais plutôt hélicoïdal (Ellingsen et Risso, 2001). Ainsi, la distance de l'appareil-photo à la gouttelette varie légèrement et parfois quelques gouttelettes se retrouvent éloignées du plan focal de l'appareil. Par conséquent, on a dû éliminer les images les plus floues avant analyse approfondie pour obtenir des résultats cohérents.

Les différentes séquences vidéo ont été traitées avec le logiciel libre de pointage de clips vidéo Aviméca. Celui-ci permet de déterminer et d'enregistrer, image par image, les coordonnées cartésiennes de points d'un objet en mouvement dans une image bidimensionnelle.

Après calibrage du logiciel avec la mire visuelle, les coordonnées cartésiennes de quatre points caractéristiques pouvaient être déterminées pour chaque gouttelette, menant à la détermination de leur petit diamètre $d = 2c$ (diamètre vertical) et de leurs grands diamètres $D = 2a = 2b$ (Figure II.8). Par conséquent, la surface apparente (SA) des gouttelettes peut être calculée en utilisant la formule (II.21). La formule (II-20) permet d'en déterminer le volume. Ces mesures ont ensuite subi un traitement statistique. La différence de volume entre deux positions de la goutte permet de déterminer la quantité solubilisée entre ces deux positions.

V.3. Paramètres expérimentaux.

V.3.1. Débit d'injection optimal.

Les gouttelettes injectées doivent avoir les tailles semblables et être suffisamment espacées pour limiter l'interaction entre les gouttelettes successives. En fait, lorsque le taux d'injection est trop bas, les gouttelettes s'injectent irrégulièrement avec un volume aléatoire. Au contraire, lorsque le taux d'injection est trop élevé, il y a une forte probabilité d'interaction entre gouttelettes avec un risque de coalescence.

Ceci a mené à la détermination d'un taux optimal d'injection pour chaque produit chimique (Annexe B). Ce taux optimal d'injection est déterminé en prenant en considération la limite de solubilité de chaque produit et ce taux a été obtenu après 4 essais.

V.3.2. Vitesse de la goutte.

Le temps moyen nécessaire pour qu'une gouttelette voyage sur une distance de 1,2 m est mesuré afin de déterminer la vitesse d'écoulement. Cette distance a été choisie à partir d'une large gamme de solubilités sur des composés variés : les gouttelettes du composé le plus soluble ont disparu complètement au delà de 1,2 m.

V.3.3. Volume initial moyen de la goutte.

Pour chaque composé chimique et chaque taux d'injection, le nombre de gouttelettes injectées par minute a été compté. Par conséquent, sachant l'écoulement chimique d'injection et la fréquence d'injection de gouttelettes, le volume moyen des gouttelettes injectées a pu être évalué et comparé au volume déterminé par traitement d'images.

VI. Conclusion.

Du point de vue de l'utilisation des méthodes analytiques, la détermination de la solubilité a été faite par deux méthodes (par chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme pour la solubilité du produit chimique dans l'eau et par la méthode de Karl Fisher pour la solubilité de l'eau dans le produit chimique). Les phénomènes d'interfaces ont été étudiés par la méthode de Wilhelmy pour la mesure des tensions de surface à l'aide de tensiomètres LAUDA (type TD1 ou TD2) et d'un goniomètre Data Physics OCA 15 Plus pour la mesure des angles de contact. La détermination de la cinétique de solubilisation des gouttes de produit chimique lors de leur trajet au sein de la colonne d'eau a été réalisée par le dispositif C.E.C du *Cedre*.

Chapitre IV. Résultats et discussions

I. Introduction.

Dans la première partie du chapitre, nous présenterons les résultats des mesures de la solubilité des produits chimiques dans l'eau d'une part et la solubilité de l'eau dans le produit chimique d'autre part.

Le but de notre étude est d'essayer de formuler une équation capable d'évaluer la solubilité d'un composé liquide à n'importe quelle température et salinité dans la gamme des conditions environnementales, qui soit assez simple pour être employée dans des logiciels d'aide à la décision pour lesquels la rapidité de réponse est primordiale.

Dans une deuxième partie du chapitre, nous étudierons les propriétés de surface par la détermination des tensions de surface aux interfaces liquide-air et liquide-liquide d'une part et d'autre part, nous aborderons les angles de contact sur différents plans. Nous rappellerons que les valeurs affichées pour chaque paramètre représentent une moyenne de résultats calculés à partir d'une répétition d'expérimentations.

Dans chaque paragraphe, nous présenterons les résultats des quatre produits étudiés. L'essentiel du chapitre est ensuite constitué par les données qui permettent de mettre en relation les différents paramètres étudiés et d'expliquer de ce fait, le comportement physico-chimique de chaque produit.

Dans la dernière partie du chapitre, nous commenterons les résultats de la cinétique de solubilisation obtenus à partir de la Colonne Expérimentale du *Cedre*.

II. Solubilité.

II.1. Solubilité en fonction de la température et de la salinité.

II.1.1. Données.

Les tableaux IV.1, IV.2, IV.3 et IV.4 donnent respectivement les limites de solubilité du DMDS, MAM, n-Butanol et de la MEC (avec les incertitudes) dans l'eau pure, et aux salinités 10, 20 et 34 g kg⁻¹ aux cinq températures, 10, 15, 20 et 25°C (et de plus 30 °C pour le n-Butanol et la MEC).

<u>DMDS</u>		<u>Salinités / g kg⁻¹</u>			
		0,0	10	20	34
T / °C	10,0 ± 0,2	2,15 ± 0,02	1,89 ± 0,02	1,67 ± 0,01	1,42 ± 0,01
	15,0 ± 0,2	2,20 ± 0,02	1,94 ± 0,02	1,70 ± 0,01	1,46 ± 0,01
	20,0 ± 0,2	2,24 ± 0,02	1,98 ± 0,02	1,75 ± 0,02	1,50 ± 0,01
	25,0 ± 0,2	2,28 ± 0,02	2,01 ± 0,02	1,80 ± 0,02	1,54 ± 0,01

Tableau IV.1. Limites de solubilité du DMDS en g kg⁻¹ en fonction de la température et de la salinité du NaCl, obtenues par la méthode chromatographique.

<u>MAM</u>		<u>Salinités / g kg⁻¹</u>			
		0,0	10	20	34
T / °C	10,0 ± 0,2	11,5 ± 0,2	10,0 ± 0,1	9,2 ± 0,1	8,1 ± 0,2
	15,0 ± 0,2	12,6 ± 0,2	11,5 ± 0,2	10,3 ± 0,3	9,3 ± 0,1
	20,0 ± 0,2	12,8 ± 0,2	11,8 ± 0,15	10,7 ± 0,1	9,8 ± 0,15
	25,0 ± 0,2	12,4 ± 0,2	11,8 ± 0,2	11,1 ± 0,2	10,25 ± 0,2

Tableau IV.2. Limites de solubilité du MAM en g kg⁻¹ en fonction de la température et de la salinité du NaCl, obtenues par la méthode du point de trouble.

<u>n-Butanol</u>		<u>Salinités / g kg⁻¹</u>			
		0,0	10	20	34
T / °C	10,0 ± 0,2	82,63 ± 0,28	81,32 ± 0,24	76,01 ± 0,23	72,65 ± 0,22
	15,0 ± 0,2	81,35 ± 0,24	76,01 ± 0,23	73,09 ± 0,22	68,16 ± 0,22
	20,0 ± 0,2	77,22 ± 0,23	72,58 ± 0,22	72,17 ± 0,22	68,16 ± 0,21
	25,0 ± 0,2	74,78 ± 0,22	71,3 ± 0,21	67,04 ± 0,2	65,61 ± 0,2
	30,0 ± 0,2	70,23 ± 0,21	67,44 ± 0,2	66,74 ± 0,2	60,41 ± 0,18

Tableau IV.3. Limites de solubilité du n-Butanol en g kg⁻¹ en fonction de la température et de la salinité du NaCl, obtenues par la méthode chromatographique.

MEC		Salinités / g kg ⁻¹			
		0,0	10	20	34
T / °C	10,0 ± 0,2	347 ± 7	336 ± 7	287 ± 6	256 ± 5
	15,0 ± 0,2	314 ± 6	275 ± 6	262 ± 5	225 ± 5
	20,0 ± 0,2	273 ± 5	247 ± 5	219 ± 4	197 ± 4
	25,0 ± 0,2	225 ± 5	199 ± 4	181 ± 4	156 ± 3
	30,0 ± 0,2	172 ± 3	157 ± 3	150 ± 3	119 ± 2

Tableau IV.4. Limites de solubilité de la MEC en g kg⁻¹ en fonction de la température et de la salinité du NaCl, obtenues par la méthode chromatographique.

* Les incertitudes sur les résultats sont déterminées par des mesures de répétabilité sur les erreurs de dosage chromatographique. Pour cela, nous avons injecté le même volume de la même solution pour une concentration située vers le milieu de l'échelle de concentration d'étalonnage (Annexe A).

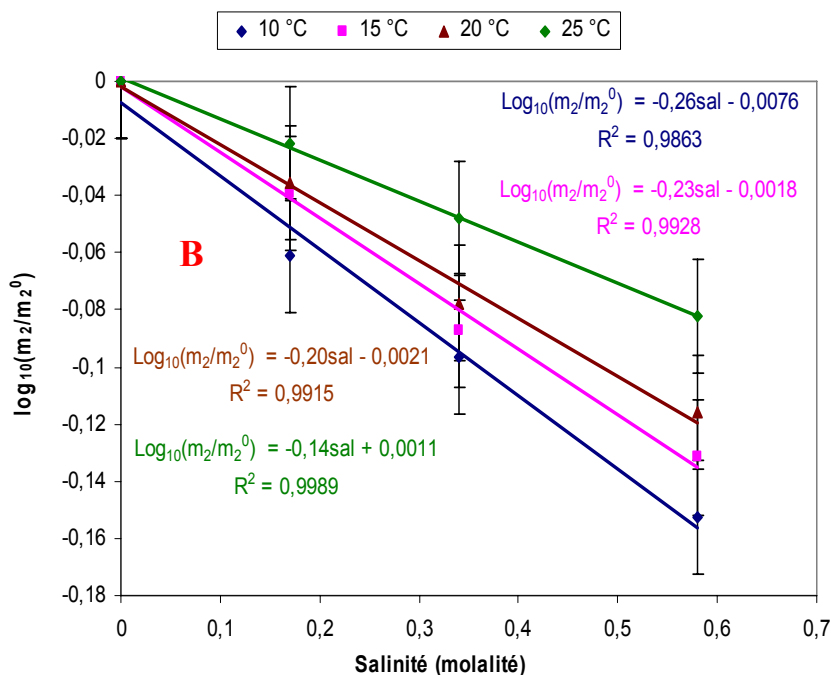
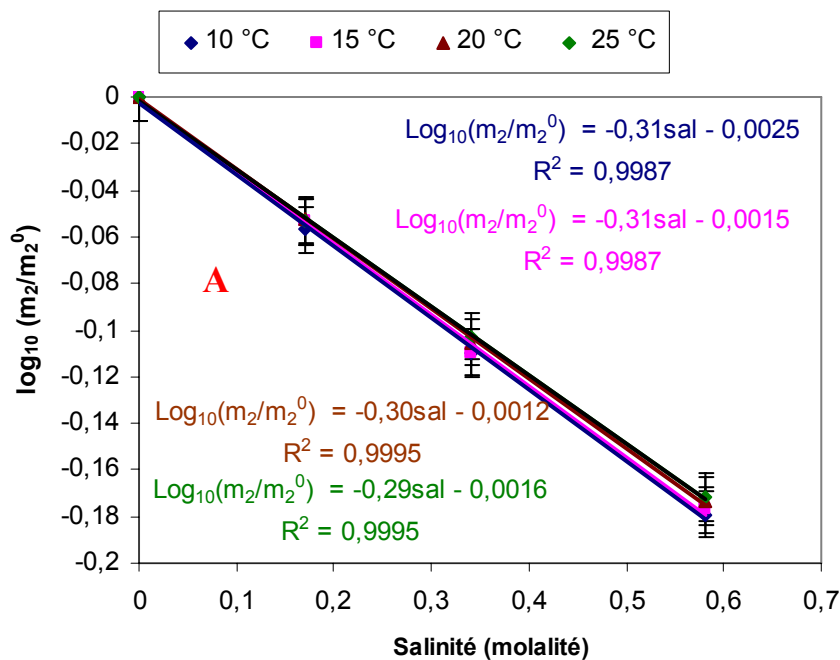
Le calcul de la moyenne et de l'écart-type permettent d'avoir le pourcentage d'erreur qui est appliqué par la suite sur les résultats sous la forme ($x \pm \Delta x$).

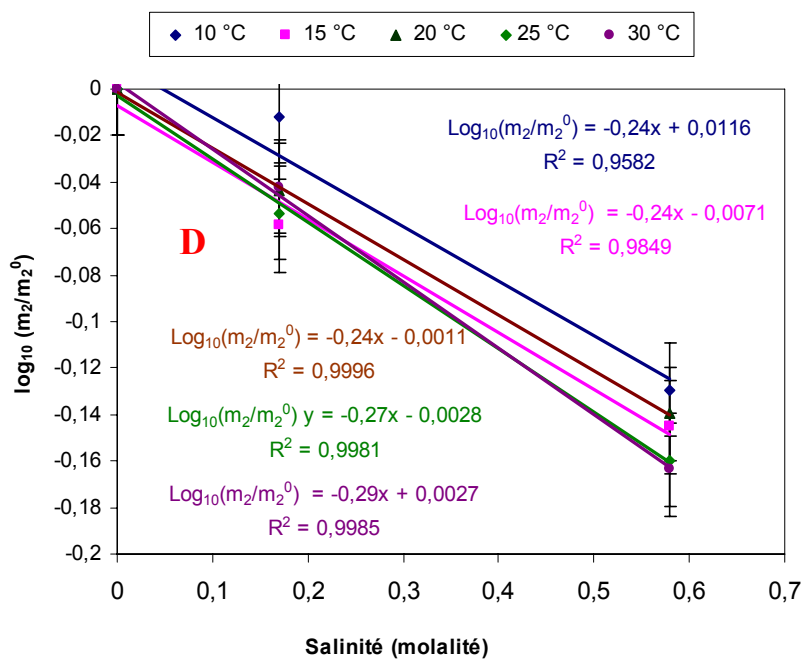
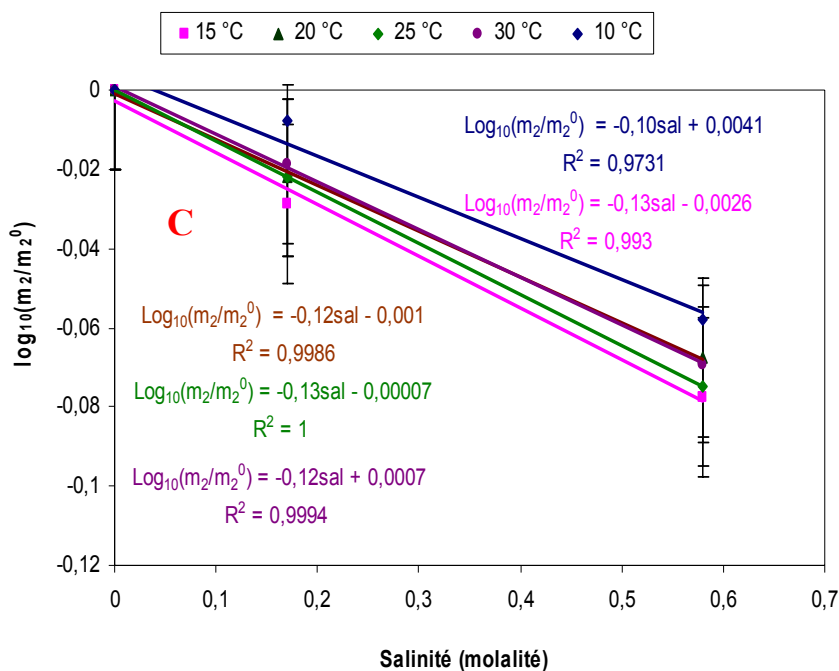
Dans le cas du MAM, la méthode du point de trouble donne un pourcentage d'erreur deux fois plus grand.

II.1.2. Influence de la salinité. Equation de Setchenov.

Après conversion des données des tableaux IV.1, IV.2, IV.3 et IV.4 en molalités, la formule de Setchenov (IV.1) est représentée sous forme graphique sur les figures IV.1 (A), (B), (C) et (D) et sous les formes analytiques suivantes:

$$(\log_{10} [m_2(T, \text{sal})]/m_2^0(T, \text{sal}=0)) = -K_m^S(T) m_{\text{salt}} \quad (\text{IV. 1})$$





Figures IV.1. Influence de la salinité sur la solubilité (équation de Setchenov) du DMDS (A), du MAM (B), du n-Butanol (C) et de la MEC (D).

Pour le DMDS :

- A 10°C $\log_{10} (m_2/m_2^0) = -0,31 \text{ sal} - 0,0025$ $R^2 = 0,9987$ (IV.1)
- A 15°C $\log_{10} (m_2/m_2^0) = -0,31 \text{ sal} - 0,0015$ $R^2 = 0,9987$ (IV.2)

- A 20°C $\log_{10} (m_2/m_2^0) = -0,30 \text{ sal} - 0,0012 \quad R^2 = 0,9995 \quad (\text{IV.3})$

- A 25°C $\log_{10} (m_2/m_2^0) = -0,29 \text{ sal} - 0,0016 \quad R^2 = 0,9995 \quad (\text{IV.4})$

Pour le MAM :

- A 10°C $\log_{10} (m_2/m_2^0) = -0,26 \text{ sal} - 0,0076 \quad R^2 = 0,9863 \quad (\text{IV.5})$

- A 15°C $\log_{10} (m_2/m_2^0) = -0,23 \text{ sal} - 0,0018 \quad R^2 = 0,9928 \quad (\text{IV.6})$

- A 20°C $\log_{10} (m_2/m_2^0) = -0,20 \text{ sal} - 0,0021 \quad R^2 = 0,9915 \quad (\text{IV.7})$

- A 25°C $\log_{10} (m_2/m_2^0) = -0,14 \text{ sal} - 0,0011 \quad R^2 = 0,9989 \quad (\text{IV.8})$

Pour le n-Butanol:

- A 10°C $\log_{10} (m_2/m_2^0) = -0,10 \text{ sal} + 0,0041 \quad R^2 = 0,9731 \quad (\text{IV.9})$

- A 15°C $\log_{10} (m_2/m_2^0) = -0,13 \text{ sal} - 0,0026 \quad R^2 = 0,993 \quad (\text{IV.10})$

- A 20°C $\log_{10} (m_2/m_2^0) = -0,12 \text{ sal} - 0,001 \quad R^2 = 0,9986 \quad (\text{IV.11})$

- A 25°C $\log_{10} (m_2/m_2^0) = -0,23 \text{ sal} - 0,00007 \quad R^2 = 1 \quad (\text{IV.12})$

- A 30°C $\log_{10} (m_2/m_2^0) = -0,12 \text{ sal} + 0,0007 \quad R^2 = 0,9994 \quad (\text{IV.13})$

Pour la MEC :

- A 10°C $\log_{10} (m_2/m_2^0) = -0,24 \text{ sal} + 0,0116 \quad R^2 = 0,9582 \quad (\text{IV.14})$

- A 15°C $\log_{10} (m_2/m_2^0) = -0,24 \text{ sal} - 0,0071 \quad R^2 = 0,9849 \quad (\text{IV.15})$

- A 20°C $\log_{10} (m_2/m_2^0) = -0,24 \text{ sal} - 0,0011 \quad R^2 = 0,9996 \quad (\text{IV.16})$

- A 25°C $\log_{10} (m_2/m_2^0) = -0,27 \text{ sal} - 0,0028 \quad R^2 = 0,9981 \quad (\text{IV.17})$

- A 30°C $\log_{10} (m_2/m_2^0) = -0,29 \text{ sal} + 0,0027 \quad R^2 = 0,9985 \quad (\text{IV.18})$

avec sal, la salinité en moles par kg.

L'ensemble de toutes les équations pour les différentes températures s'adapte très bien à la relation de Setchenov et ceci pour tous les composés chimiques étudiés. La figure (IV.5) suivante reprend la variation de la constante de Setchenov en fonction de la température pour chacun des produits étudiés :

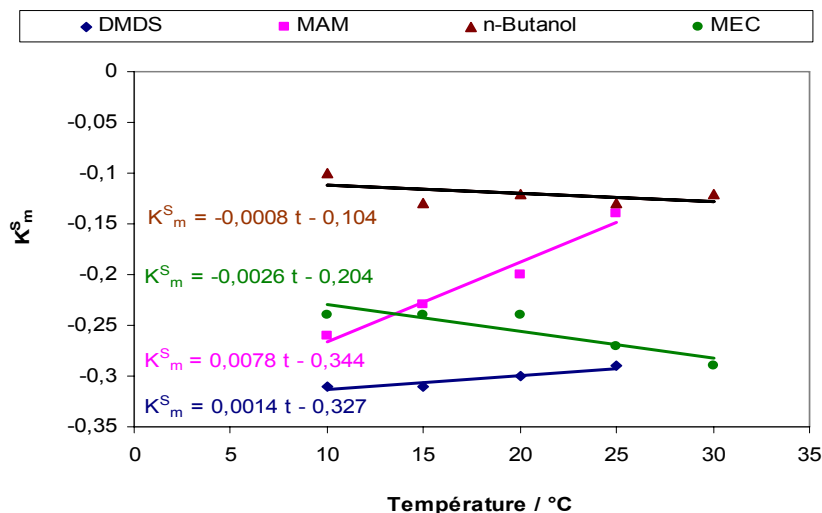


Figure IV.2. Variation de la constante de Setchenov en fonction de la température pour le DMDS, le MAM, le n-Butanol et la MEC.

Une constante de Setchenov positive (rappelons que par exemple, pour le DMDS à 10 °C : $-K_1 = -0,31$; K_1 est positif) signifie que le NaCl exerce un effet de sel classique sur le DMDS, le MAM, le n-Butanol et la MEC dans l'eau : il diminue la solubilité.

Son effet augmente légèrement avec la température pour le DMDS et le MAM, c'est le contraire pour la MEC et le n-butanol. De fait, comme il est indiqué sur la figure IV.5, la constante de Setchenov varie peu avec la température exceptée peut-être pour le MAM.

Nous avons comparé les résultats obtenus pour la constante de Setchenov avec les données de la littérature sur le tableau suivant :

Composés	DMDS (CH ₃ -S ₂ -CH ₃)	MAM (CH ₂ =C(CH ₃)CO ₂ CH ₃)	n-Butanol (CH ₃ -(CH ₂) ₃ -OH)	MEC (CH ₃ -CO-CH ₂ CH ₃)
Nos valeurs	0,30	0,20	0,12	0,26
Valeurs de la littérature pour des composés similaires	0,07 H ₂ S ⁽¹⁾ 0,01 SO ₂ ⁽¹⁾	0,18 ⁽¹⁾ Acides benzoïque et Phthalique	0,19 ^{(2), (3), (4)}	0,18 Acétone ⁽³⁾ 0,16 Diacétone alcool ⁽³⁾ (4-hydroxy4-méthyl pentan2one)

Tableau IV.5. Comparaison des résultats obtenus sur la constante de Setchenov des quatre produits chimiques étudiés avec les données de la littérature données à des températures de 20 et 25 °C (Long et Mc Devit⁽¹⁾, 1952 ; Aveyard et Heselden⁽²⁾, 1975 ; Treiner⁽³⁾, 1981 ; De Santis et coll.⁽⁴⁾, 1976).

Pour le n-Butanol, qui est le seul produit cité par Aveyard et Treiner, l'accord est satisfaisant. Pour le MAM, le groupe carboxylique semble jouer un rôle important pour la valeur de K^S puisque nous trouvons la même valeur que pour les deux acides carboxyliques qui sont insaturés comme le MAM. De même, pour la MEC, on trouve une valeur assez proche de celles de cétones saturées. Pour le DMDS, d'autres facteurs jouent un rôle, comme peut-être la taille de la molécule. Il faudrait faire une recherche plus approfondie pour identifier les facteurs nécessaires à prendre en considération pour avoir une prévision correcte de la valeur de K^S , mais on peut avancer dès l'instant que les groupes fonctionnels comme $-\text{COOH}$ ou $-\text{CO}$

II.1.3. Influence de la température. Equation de Van't Hoff.

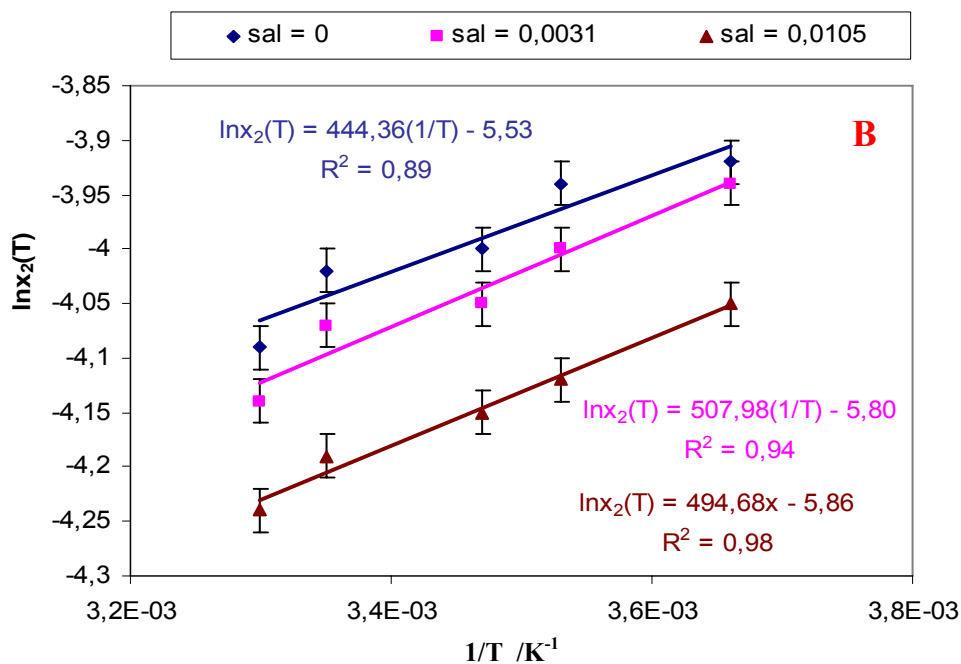
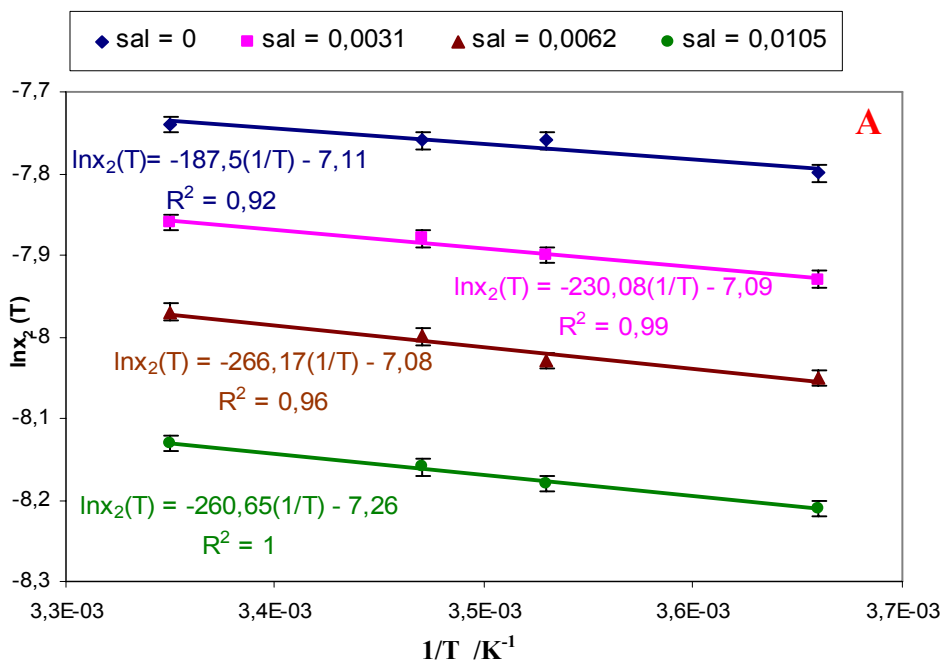
De la même manière, nous avons testé l'équation (II.11) sur les données des tableaux IV.1, IV.2, IV.3 et IV.4, sous la forme équivalente :

- jouent un rôle déterminant, de même que la saturation ou non des chaînes carbonées.

$$\ln [x_2 (T, \text{sel})] = - h_{m2}/R [(1/T)] + \text{constante} \quad (\text{IV.19}).$$

où $h_{m2} = h_{m2}^\alpha - h_{m2}^\beta$ avec α la phase riche en eau et β la phase riche en produit organique et où les h_{2m}^i sont les excès partiels molaires des enthalpies du composant 2 dans les phases i (voir Chapitre II).

Après conversion des données des tableaux IV.1, IV.2, IV.3 et IV.4 en fractions molaires, la formule de Van't Hoff (IV.19) est représentée sous forme graphique sur les figures IV.3, (A), (B), (C) et (D) et sous les formes analytiques suivantes.



Figures IV.3. Influence de la température sur la solubilité (équation de Van't Hoff) du DMDS (A) et du n-Butanol (B).

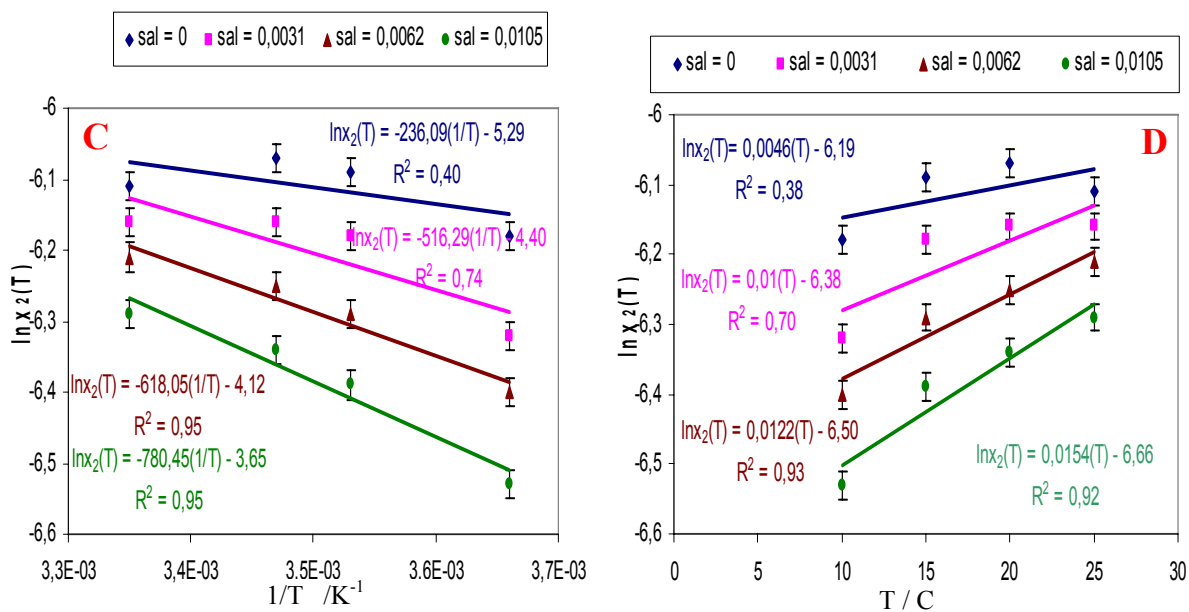


Figure IV.4. Influence de la température sur la solubilité (équation de Van't Hoff) du MAM exprimée en $(1/T)$ (C) et (T) (D).

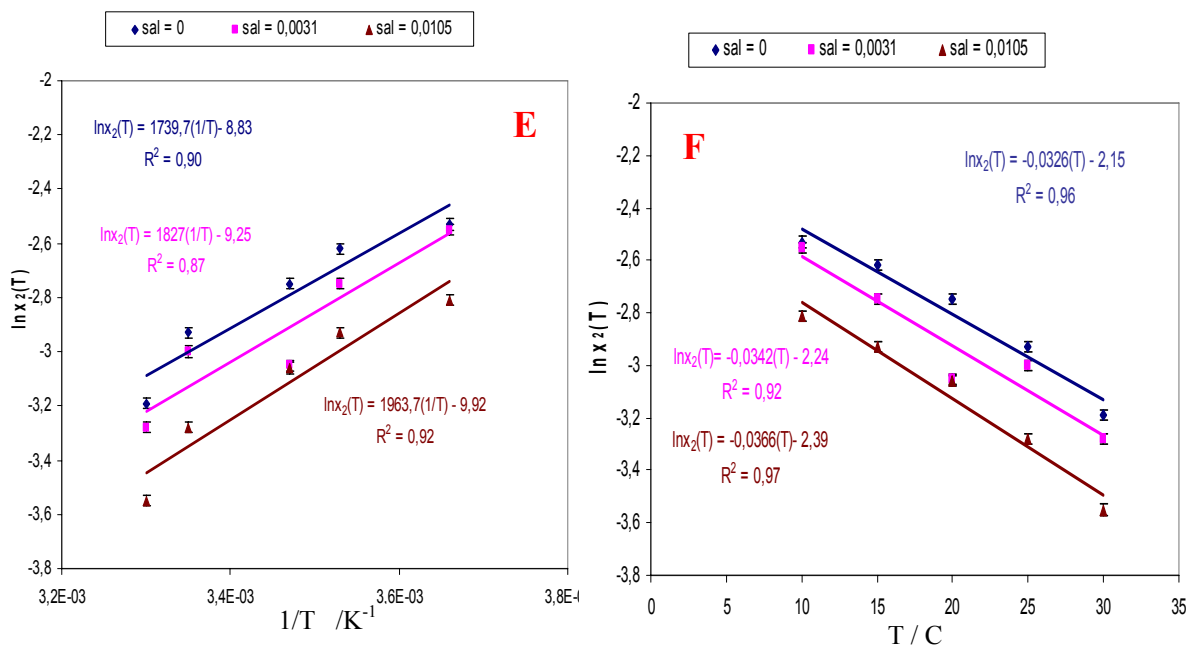


Figure IV.5. Influence de la température sur la solubilité (équation de Van't Hoff) du MEC exprimée en $(1/T)$ (E) et (T) (F).

Les équations des droites sont données ci-dessous de façon plus lisible.

Pour le DMDS :

- A 0 salinité $\ln [x_2 (T, \text{sel})] = -187,5 (1/T) - 7,11 \quad R^2 = 0,92 \quad (\text{IV.20})$
- A 0,0031 salinité $\ln [x_2 (T, \text{sel})] = -230,08 (1/T) - 7,09 \quad R^2 = 0,99 \quad (\text{IV.21})$
- A 0,0062 salinité $\ln [x_2 (T, \text{sel})] = -266,17 (1/T) - 7,08 \quad R^2 = 0,96 \quad (\text{IV.22})$
- A 0,0105 salinité $\ln [x_2 (T, \text{sel})] = -260,65 (1/T) - 7,26 \quad R^2 = 0,95 \quad (\text{IV.23})$

Pour le MAM :

- A 0 salinité $\ln [x_2 (T, \text{sel})] = -236,09 (1/T) - 5,29 \quad R^2 = 0,40 \quad (\text{IV.24})$
- A 0,0031 salinité $\ln [x_2 (T, \text{sel})] = -516,29 (1/T) - 4,40 \quad R^2 = 0,74 \quad (\text{IV.25})$
- A 0,0062 salinité $\ln [x_2 (T, \text{sel})] = -618,05 (1/T) - 4,12 \quad R^2 = 0,95 \quad (\text{IV.26})$
- A 0,0105 salinité $\ln [x_2 (T, \text{sel})] = -780,45 (1/T) - 3,65 \quad R^2 = 0,95 \quad (\text{IV.27})$

Pour le n-Butanol :

- A 0 salinité $\ln [x_2 (T, \text{sel})] = 444,36 (1/T) - 5,53 \quad R^2 = 0,89 \quad (\text{IV.28})$
- A 0,0031 salinité $\ln [x_2 (T, \text{sel})] = 507,98 (1/T) - 5,80 \quad R^2 = 0,94 \quad (\text{IV.29})$
- A 0,0105 salinité $\ln [x_2 (T, \text{sel})] = 594,68 (1/T) - 5,86 \quad R^2 = 0,98 \quad (\text{IV.30})$

Pour la MEC :

- A 0 salinité $\ln [x_2 (T, \text{sel})] = 1739,7 (1/T) - 8,83 \quad R^2 = 0,90 \quad (\text{IV.31})$
- A 0,0031 salinité $\ln [x_2 (T, \text{sel})] = 1827 (1/T) - 9,25 \quad R^2 = 0,87 \quad (\text{IV.32})$
- A 0,0105 salinité $\ln [x_2 (T, \text{sel})] = 1963,7 (1/T) - 9,92 \quad R^2 = 0,92 \quad (\text{IV.33})$

Le DMDS et le n-Butanol (figures IV.3 (A) et (B)) obéissent très bien à l'équation linéaire (IV.19) basée sur la constance de h_{m2} et sur la très petite variation de la solubilité de l'eau en fonction de la température dans la phase organique.

En considérant les valeurs du R^2 sur la figure IV.4, la solubilité du MAM dans l'eau pure ne varie linéairement ni en fonction de $1/T$ ni en fonction de T . Au contraire, la linéarité est améliorée quand la salinité se développe et est tout à fait satisfaisante à la salinité de l'eau de mer en particulier avec $1/T$ en tant que variable.

En considérant les valeurs R^2 sur la figure IV.5, l'hydrosolubilité de la MEC varie linéairement mieux en fonction de T qu'avec $1/T$. Cependant, une variation linéaire en $1/T$ pourra continuer à être utilisée à condition de rester dans les conditions de température et de salinité considérées. Il faut se garder de toute extrapolation hors de ce domaine.

L'ensemble de toutes les équations pour les différentes salinités sont linéaires et s'adaptent à l'équation de Van't Hoff et ce pour tous les composés chimiques étudiés. Il faut cependant remarquer que la zone de température étudiée est relativement restreinte, et les valeurs des solubilités faibles, ce qui est une raison pratiquement suffisante pour obtenir cette linéarité, tout à fait satisfaisante dans le cadre d'une étude correspondant à des conditions environnementales.

La figure IV.6 présente la variation du coefficient (h_{m2}/R) de l'équation de Van't Hoff en fonction de la salinité pour tous les produits étudiés :

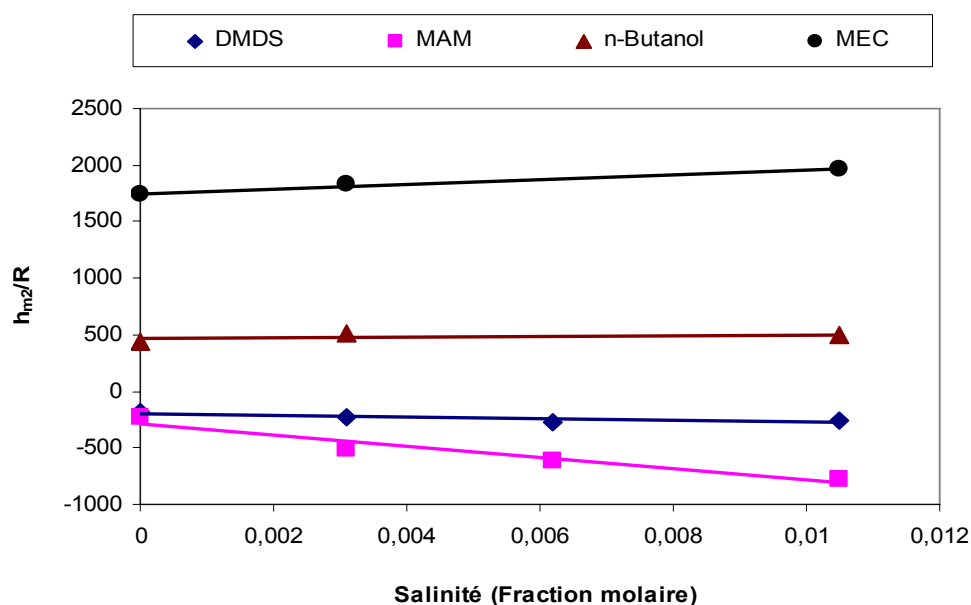


Figure IV.6. Variation du coefficient (h_{m2}/R) de Van't Hoff en fonction de la salinité pour le DMDS, le MAM, le n-Butanol et la MEC.

Cette représentation des coefficients h_{m2}/R est linéaire pour les quatre composés étudiés en mode $1/T$ à partir de l'équation : $\ln x_2 = f(1/T)$. Ces enthalpies varient légèrement avec la salinité. Les linéarités observées sur tous les composés lorsque la salinité est élevée est encourageante pour trouver une formule approximative simple à appliquer pour n'importe quelle molécule dans les conditions ordinaires de température.

II.2. Application des équations de la solubilité en fonction de la température et de la salinité. Diagramme complet des solubilités.

Nous allons reprendre tous nos résultats en regroupant toutes les données de solubilités reliant la température et la salinité dans un diagramme semblable au diagramme suivant (Figure IV.7).

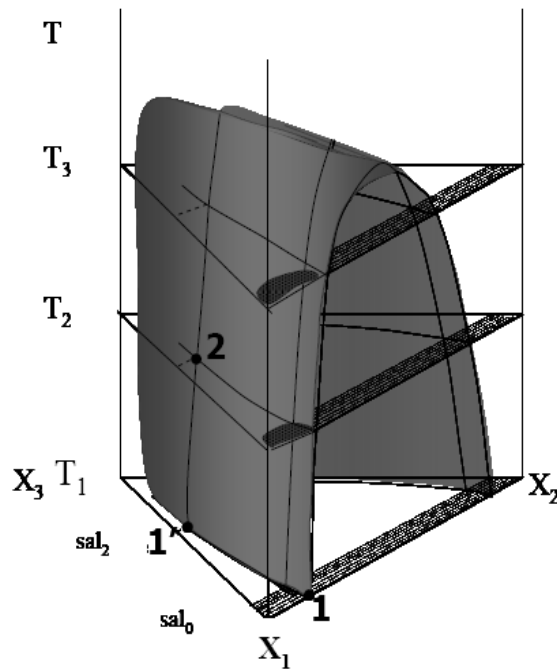


Figure IV.7. Diagramme de phase représentant la relation de la solubilité avec la température et la salinité.

Nous pouvons lire le diagramme en deux étapes :

- à température constante T_1 , de la salinité sal_0 nulle à la salinité sal_2 (du point 1 au point 1'),
- à salinité constante sal_2 , de la température T_1 à la température T_2 (du point 1' au point 2).

En suivant ce chemin, nous pouvons calculer la solubilité du composant 2 à la température T_2 et salinité sal_2 et la solubilité à la température T_1 dans l'eau pure. Les paramètres nécessaires sont la constante de Setchenov (K^S) approximativement donnée par la classe chimique du composant 2 (effet du sel) et un coefficient d'enthalpie (h_{m2}/R) qui pourrait être estimé de manière semblable (effet de la température).

Les relations entre la solubilité et les deux paramètres salinité et température sont couplées dans l'équation II.14 qui résume les deux parties du chemin 1-2. Cette équation peut se mettre sous la forme suivante :

$$\ln \left\{ \frac{[x_2(T_2, sal_2)]_{T_2}}{[x_2^0(T_1, sal_0)]_{T_1}} \right\} = -2,303K_x^s(T_1)sal_2 - \left(\frac{h_{m2}}{R} \right) \left[\left(\frac{1}{T_2} \right) - \left(\frac{1}{T_1} \right) \right] \quad (IV.8)$$

Cette équation est applicable soit à la limite de solubilité correspondant à la phase riche en eau (x_2^α), soit à la limite de solubilité correspondant à la phase riche en produit organique (x_2^β), x_2^0 correspondant à la solubilité dans l'eau pure. Si cette formule est espérée avoir une vertu prédictive, elle contient cependant un certain nombre d'approximations, en particulier la supposition que la phase organique (β) est pratiquement pure. Il vaut donc la peine de compléter le diagramme expérimental pour le vérifier. Pour ce faire nous allons d'abord présenter des données de solubilités de l'eau dans la phase riche en produit organique (x_1^β), qui résultent directement de l'expérience et qui seront ensuite convertis en x_2^β pour achever la construction du diagramme complet des solubilités.

II.2.1 Données de solubilité de l'eau dans le produit chimique.

Jusqu'ici, nous sommes intéressés à la phase α (phase riche en eau). L'idée est donc ici de compléter le diagramme par l'étude de la solubilité de l'eau (x_1^β) dans les quatre produits chimiques et de vérifier la possibilité des approximations représentées par les équations (II.9') et (II.9'') que nous avons introduites dans la partie théorique.

L'étude de la solubilité de l'eau dans le DMDS a été faite aux quatre salinités et aux quatre températures utilisées pour l'étude de la solubilité dans l'eau. Pour le MAM, le n-butanol et la MEC, nous avons travaillé seulement à deux salinités (0 et 34 g L⁻¹) et deux températures (20 et 25 °C). Nous avons ensuite complété les résultats de solubilité de l'eau dans ces produits en utilisant un traitement statistique par le biais du logiciel Statgraphic.

Ce logiciel permet de déterminer une équation mathématique permettant de relier la solubilité de l'eau dans les trois produits chimiques aux températures comprises entre 20 et 25°C pour les salinités comprises entre 0 et 34 L⁻¹ et donc de calculer des valeurs à des salinités (ou des températures) intermédiaires. Le modèle obtenu sous forme de trois équations en rapport avec les trois produits chimiques a été validé par une analyse de régression multiple.

Les équations obtenues sont les suivantes :

$$S_{eau}^{MAM} = 8 + 0,22.T - 0,118.sal + 0,00294.T.sal \quad (IV.9)$$

$$S_{eau}^{n-butanol} = 284 + 3,8.T - 3,82.sal + 0,0647.T.sal \quad (IV.10)$$

$$S_{eau}^{MEC} = 143 + 0,8.T - 1,65.sal + 0,0294.T.sal \quad (IV.11)$$

où S est la solubilité de l'eau, le solvant organique est en exposant, sal est la salinité.

Dans un premier temps, nous présenterons les résultats bruts, en g kg⁻¹, sur des tableaux. Puis nous calculerons la fraction molaire x_2^β qui indique la teneur en produit organique dans la phase β (phase riche en produit organique), à partir de la relation : $x_1^\beta + x_2^\beta = 1$.

Les tableaux IV.6, IV.7, IV.8 et IV.9 donnent respectivement les solubilités de l'eau pure, aux salinités 10, 20 et 34 g kg⁻¹ aux quatre températures, 10, 15, 20 et 25°C (et seulement aux deux températures 20 et 25°C pour le MAM, le n-Butanol et la MEC).

Eau dans le DMDS		Salinités / g kg ⁻¹			
		0	10	20	34
T / °C	10,0 ± 0,2	1,4 ± 0,1	1,3 ± 0,1	1,3 ± 0,1	1,2 ± 0,1
	15,0 ± 0,2	1,5 ± 0,1	1,4 ± 0,1	1,4 ± 0,1	1,3 ± 0,1
	20,0 ± 0,2	2,3 ± 0,1	2,0 ± 0,1	2,0 ± 0,1	1,5 ± 0,1
	25,0 ± 0,2	2,4 ± 0,1	2,3 ± 0,1	2,3 ± 0,1	1,5 ± 0,1

Tableau IV.6. Solubilité de l'Eau en g kg⁻¹ (par kg de solvant : ici le produit organique) en fonction de la température et de la salinité du NaCl dans le DMDS, obtenues par la méthode de Karl Fisher.

Eau dans le MAM		Salinités / g Kg ⁻¹			
		0	10	20	34
T / °C	20,0 ± 0,2	12,4 ± 0,1	11,8 ± 0,1	11,2 ± 0,1	10,4 ± 0,1
	25,0 ± 0,2	13,1 ± 0,1	13,1 ± 0,1	12,6 ± 0,1	12,0 ± 0,1

Tableau IV.7. **Solubilité de l'Eau en g kg⁻¹** (par kg de solvant : ici le produit organique) en fonction de la température et de la salinité du NaCl dans le MAM, obtenues par la méthode de Karl Fisher.

Eau dans le n-Butanol		Salinités / g kg ⁻¹			
		0	10	20	34
T / °C	20,0 ± 0,2	208,0 ± 0,1	183,0 ± 0,1	157,0 ± 0,1	122,0 ± 0,1
	25,0 ± 0,2	188,6 ± 0,1	167,0 ± 0,1	145,0 ± 0,1	114,4 ± 0,1

Tableau IV.8. **Solubilité de l'Eau en g kg⁻¹** (par kg de solvant : ici le produit organique) en fonction de la température et de la salinité du NaCl dans le n-Butanol, obtenues par la méthode de Karl Fisher.

Eau dans la MEC		Salinités / g kg ⁻¹			
		0	10	20	34
T / °C	20,0 ± 0,2	127,0 ± 0,5	107,0 ± 0,5	82,0 ± 0,5	50,8 ± 0,5
	25,0 ± 0,2	123,0 ± 0,5	99,0 ± 0,5	75,0 ± 0,5	42,2 ± 0,5

Tableau IV.9. **Solubilité de l'Eau en g kg⁻¹** (par kg de solvant : ici le produit organique) en fonction de la température et de la salinité du NaCl dans la MEC, obtenues par la méthode Karl Fisher.

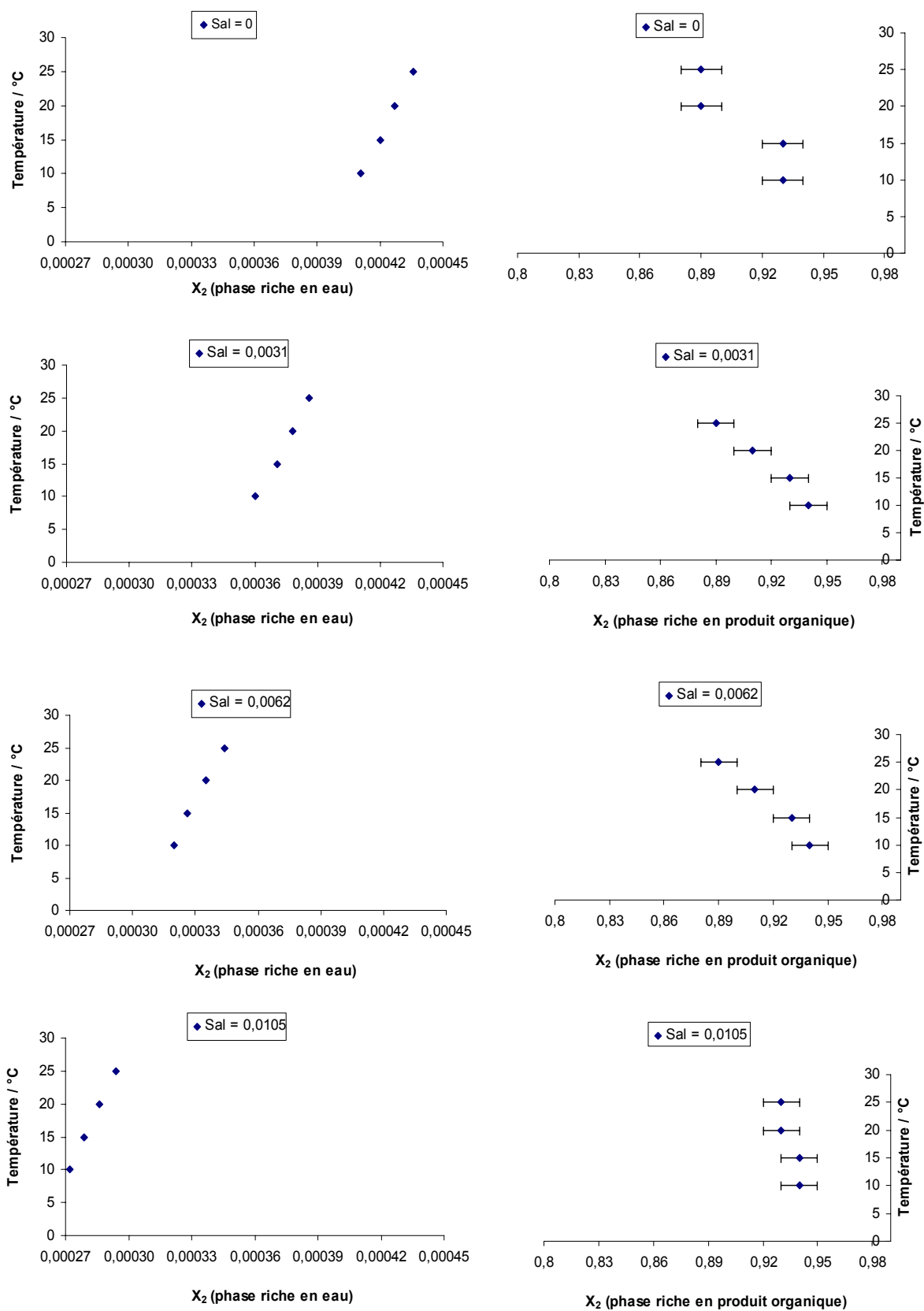
Les incertitudes sur les résultats expérimentaux, dues en grande partie aux erreurs de dosages lors de la titration sont déterminées par des mesures de répétabilité. Pour cela, nous avons refait la mesure cinq fois de suite.

Le calcul de la moyenne et de l'écart-type permettent d'avoir le pourcentage d'erreur qui est appliqué par la suite sur les résultats sous la forme ($x \pm \Delta x$).

II.2.2. Diagramme complet des solubilités en fonction de la température.

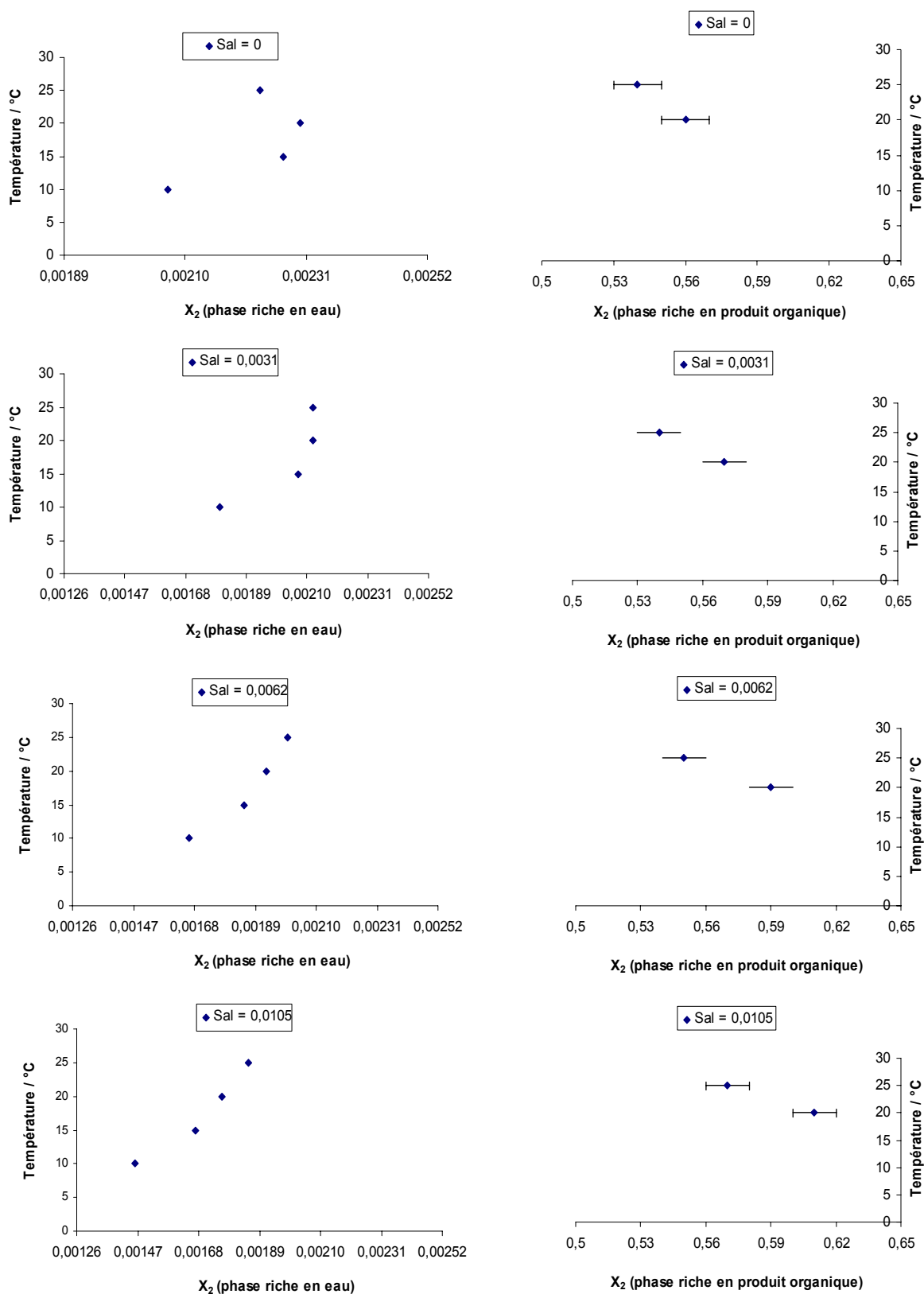
Après conversion des données des tableaux en fractions molaires et calcul des solubilités (x_2^β), le diagramme complet des solubilités est représenté sous forme graphique pour les quatre produits chimiques sur les figures IV.8 (A), (B), (C) et (D). Chacune de ces lettres correspond à un produit chimique. La partie gauche des figures se rapporte aux phases α (phases riches en eau) et la partie droite se rapporte aux phases β (phases riches en produit organique). Comme la fraction molaire de l'eau dans les phases β est très faible, la fraction molaire des produits organiques dans ces phases est très proche de 1 et varie peu avec la température. Pour rendre visible cette variation, nous avons été obligés d'agrandir l'échelle des fractions molaires dans les parties droite des diagrammes.

DMDS.



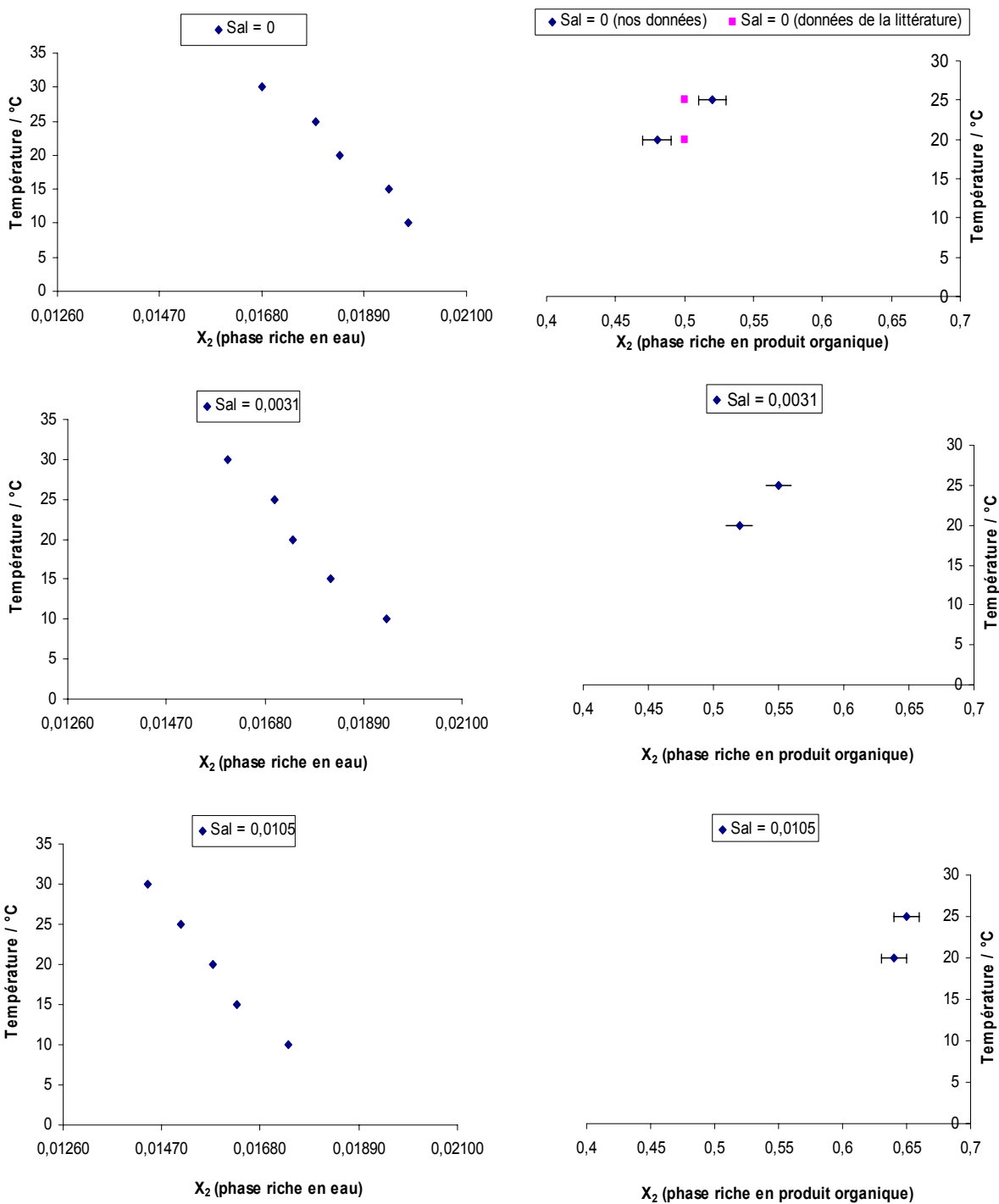
Figures IV.8 (A). Diagramme complet de la solubilité du DMDS dans les deux phases α , riche en eau et β , riche en produit organique. Les salinités sont données en fractions molaires.

MAM.



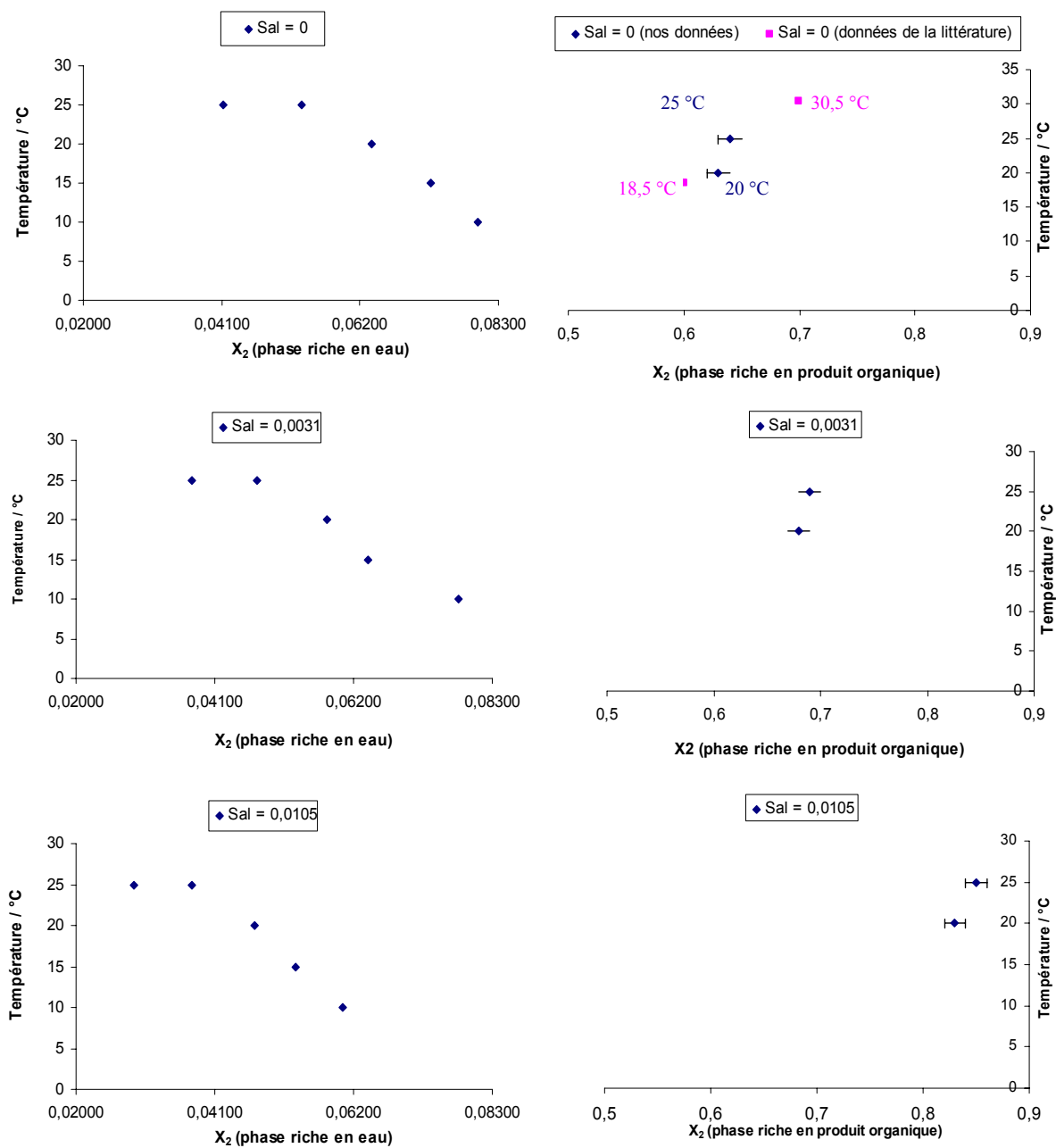
Figures IV.8 (B). Diagramme complet de la solubilité du MAM dans les deux phases α , riche en eau et β , riche en produit organique.

n-Butanol.



Figures IV.8 (C). Diagramme complet de la solubilité du n-Butanol dans les deux phases α , riche en eau et β , riche en produit organique : comparaison avec les données de la littérature données à salinité = 0 (Chemical Thermodynamics Lab, 2005).

MEC.



Figures IV.8 (D). Diagramme complet de la solubilité de la MEC dans les deux phases α , riche en eau et β , riche en produit organique : comparaison avec les données de la littérature données à salinité = 0 (Siegelman et Sorum, 1960).

Pour un produit organique donné, les figures représentées ci-dessus, mises ensemble dans un diagramme en trois dimensions reconstitueraient la partie basse de la figure IV.7.

Par ailleurs, ces figures montrent que la solubilité maximum de l'eau dans les produits organiques que nous avons étudiés, à l'exception du n-butanol, ne dépasse pas, en fraction molaire, la valeur de 0,1 et donc la fraction molaire du produit organique est au minimum, égale à 0,9. Nous pouvons en conclure que l'hypothèse que nous avons faite dans la partie théorique du paragraphe II.2.2 d'un coefficient d'activité du produit organique dans la phase organique pratiquement égal à 1 constitue une très bonne approximation.

Rappelons le cadre des approximations effectivement appliquées ici (I, II, III) et assez souvent possibles (IV) :

I.- x_2^β varie juste un peu avec la température

II.- $(h_{2m}^\alpha - h_{2m}^\beta)$ est indépendant de la température

III.- K_c^S est indépendant de la température.

IV.- $x_2^\beta \approx 1 \approx f_2^\beta$

Les conditions I et IV sont des cas d'espèce, mais sont en général vérifiées avec les produits organiques (comme nous venons de le confirmer) sauf dans les cas, en général bien identifiés, où la solubilité réciproque du produit et de l'eau est élevée : c'est le cas du n-butanol par exemple. Ces produits nécessitent une étude spécifique.

Dans les faibles intervalles de température, les conditions III et IV sont très généralement vérifiées.

L'équation II.14 décrit donc de façon raisonnable comment la solubilité varie pour une grande quantité des produits organiques, en fonction de la salinité et de la température et ceci à l'aide de seulement deux paramètres spécifiques, qui en toute rigueur devraient figurer dans les tables de données du logiciel.

L'estimation de ces paramètres, K^S_c , qui décrit l'effet de la salinité, et h_{2m} , qui restitue l'effet de la température reste donc une difficulté cruciale. L'exploration à la fois de la bibliographie et de données expérimentales directement liées au problème des pollutions accidentelles marines montre que des valeurs approchées significatives peuvent être déduites pour K^S_c à partir de la nature des groupements fonctionnels contenus dans la molécule concernée. L'estimation du paramètre h_{2m} reste plus délicate et à vrai dire l'élaboration d'une méthode reste à faire, élaboration qui sera d'autant plus simple que la condition IV sera vérifiée.

III. Propriétés de surface. Etalement.

III.1. Tension de surface (interface liquide-air).

Nous avons représenté les résultats de tension superficielle sur le même tableau pour les quatre produits chimiques.

γ Eau / mN m ⁻¹	γ DMDS / mN m ⁻¹	γ MAM / mN m ⁻¹	γ n-Butanol / mN m ⁻¹	γ MEC / mN m ⁻¹
72,75	33,00 ± 0,01	28,00 ± 0,02	25,39 ± 0,03	24,60 ± 0,01

Tableau IV.10. Tensions superficielles (γ) de l'eau (Handbook, 2009), du DMDS, du MAM, du n-Butanol et de la MEC purs à 20°C.

Nous remarquons que toutes les valeurs de tensions superficielles obtenues sont faibles par rapport à l'eau pour les différents produits chimiques. Ceci peut expliquer leur caractère évaporant (Chapitre V : I. Evaporation). En effet, rappelons qu'au sein d'un fluide (liquide ou air), les molécules sont attirées vers le liquide et non pas vers l'air, la résultante des forces s'exerçant sur les molécules de la surface est donc dirigée vers l'intérieur du liquide, ce qui tend la surface mais, nous savons que soumis au vide, une partie du liquide s'évapore (sous l'action de sa Pression de vapeur saturante).

Si cette pression de vapeur est faible, le liquide est soumis à une faible compression d'une part, et d'autre part, les molécules de la surface sont également soumises à une faible attraction de la phase air; mais la densité de l'air étant très inférieure à celle du liquide, cette attraction est négligeable.

Remarquons que ces produits chimiques ont des tensions superficielles presque égales (et très largement inférieures à celle de l'eau, comme déjà noté).

III.2. Tension de surface et tensions interfaciales (interface liquide-liquide) dans les mélanges saturés diphasiques à l'équilibre.

Notons que la tension superficielle de la phase riche en eau (elle tend vers la tension superficielle de l'eau quand la concentration de la substance organique diminue) est plus importante que la tension superficielle de la phase riche en produit chimique (qui tend vers la tension superficielle du produit chimique quand la concentration de l'eau diminue) pour les quatre produits chimiques. Les tensions superficielles des deux phases (riche en eau et riche en substance organique) ont une valeur comprise entre la valeur de l'eau et celle du produit chimique. La valeur de la tension interfaciale de tous les produits reste faible sauf dans le cas du DMDS. A partir de ces résultats, nous pouvons calculer le coefficient d'étalement ($S_{\beta \rightarrow \alpha}^e$) de ces produits en appliquant l'équation (II 18) (Davies, 1963 ; De Gennes, 1988) adaptée comme suit au contact entre l'air, une phase riche en eau, α , et une phase riche en produit organique, β :

$$S_{\beta \rightarrow \alpha}^e = \gamma_{\alpha / \text{air}} - \gamma_{\beta / \text{air}} - \gamma_{\alpha / \beta}$$

Ecrit de cette manière, le coefficient teste l'étalement de la phase β sur la phase α , c'est à dire du produit organique sur l'eau. Nos données ont été obtenues à l'équilibre de dissolution entre l'eau et le liquide organique, parce que c'est la seule façon d'obtenir des données expérimentales stables, mais le résultat donne une bonne idée du comportement en étalement d'un liquide organique répandu par accident sur l'eau.

Connaître ce comportement est fondamental pour les produits flottants, mais comme le montrera l'étude du DMDS dans la Colonne du *Cedre*, même un produit coulant peut avoir une phase de pénétration dans l'eau influencée par ses propriétés d'étalement : il y a antagonisme entre les forces capillaires et de gravité, même si les secondes finissent pas l'emporter, surtout si le liquide organique est répandu en masse.

Pour chaque produit, nous donnons ci-dessous les résultats des tensions superficielles des deux phases à l'interface liquide-air, les résultats de la tension interfaciale (interface liquide-liquide) et la valeur du coefficient $S_{\beta \rightarrow \alpha}^e$. La valeur de la tension superficielle de l'eau pure est donnée à titre de comparaison.

γ Eau / mN m ⁻¹	γ riche en eau / mN m ⁻¹	γ riche en DMDS / mN m ⁻¹	$\gamma_{\alpha\beta}$ / mN m ⁻¹	$S_{\beta \rightarrow \alpha}^e$ / mN m ⁻¹
72,75	57,20 ± 0,02	31,62 ± 0,04	7,65 ± 0,11	17,93 ± 0,17

Tableau IV.11. Tensions superficielles des phases riches en eau (α) et en DMDS (β) et leur tension interfaciale $\gamma_{\alpha\beta}$ à 20°C. Coefficient d'étalement de β sur α .

γ Eau / mN m ⁻¹	γ riche en eau / mN m ⁻¹	γ riche en MAM / mN m ⁻¹	$\gamma_{\alpha\beta}$ / mN m ⁻¹	$S_{\beta \rightarrow \alpha}^e$ / mN m ⁻¹
72,75	31,12 ± 0,05	29,75 ± 0,05	0,73 ± 0,03	0,64 ± 0,13

Tableau IV.12. Tensions superficielles des phases riches en eau (α) et en MAM (β) et leur tension interfaciale $\gamma_{\alpha\beta}$ à 20°C. Coefficient d'étalement de β sur α .

γ Eau / mN m ⁻¹	γ riche en eau / mN m ⁻¹	γ riche en n-Butanol / mN m ⁻¹	$\gamma_{\alpha\beta}$ / mN m ⁻¹	$S_{\beta \rightarrow \alpha}^e$ / mN m ⁻¹
72,75	27,27 ± 0,03	24,93 ± 0,03	0,88 ± 0,03	1,46 ± 0,09

Tableau IV.13. Tensions superficielles des phases riches en eau (α) et en n-butanol (β) et leur tension interfaciale $\gamma_{\alpha\beta}$ à 20°C. Coefficient d'étalement de β sur α .

γ_{Eau} / mN m ⁻¹	$\gamma_{\text{riche en eau } \alpha}$ / mN m ⁻¹	$\gamma_{\text{riche en MEC } \beta}$ / mN m ⁻¹	$\gamma_{\alpha\beta}$ / mN m ⁻¹	$S_{\beta \rightarrow \alpha}^e$ / mN m ⁻¹
72,75	27,81 ± 0,02	26,09 ± 0,02	0,65 ± 0,01	1,07 ± 0,05

Tableau IV.14. Tensions superficielles des phases riches en eau (α) et en MEC (β) et leur tension interfaciale $\gamma_{\alpha\beta}$ à 20°C. Coefficient d'étalement de β sur α .

Toutes les valeurs calculées du coefficient d'étalement sont positives ($S^e > 0$) : la phase riche en produit organique mouille entièrement la phase riche en eau en s'étalant à la surface, le DMDS montrant un coefficient d'étalement sur l'eau particulièrement élevé.

III.3. Angles de contact. Etalement sur une surface solide.

III.3.1. Angle de contact (solide « plan »-liquide-air).

Dans cette partie, nous afficherons les différentes figures des angles de contact (photos) pour les quatre produits chimiques. Chaque composé est représenté sous forme d'une goutte de produit chimique posée sur une lame de verre.

DMDS.

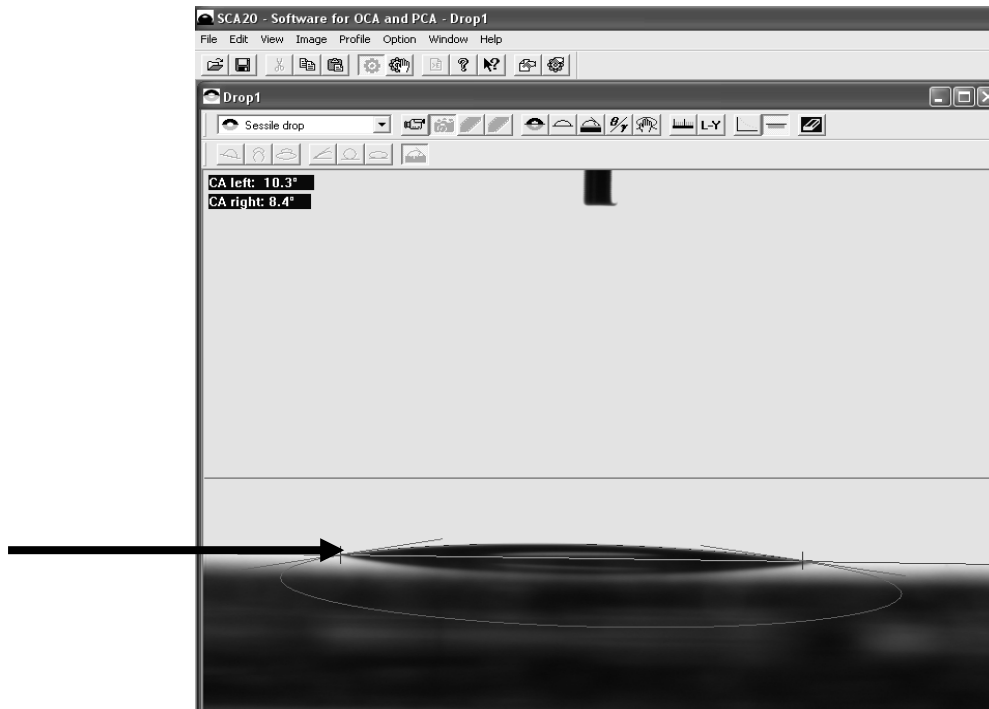


Figure IV.8. Angle de contact formé par une goutte de DMDS posée sur une lame en verre. La flèche indique le point de contact des deux phases.

MAM.

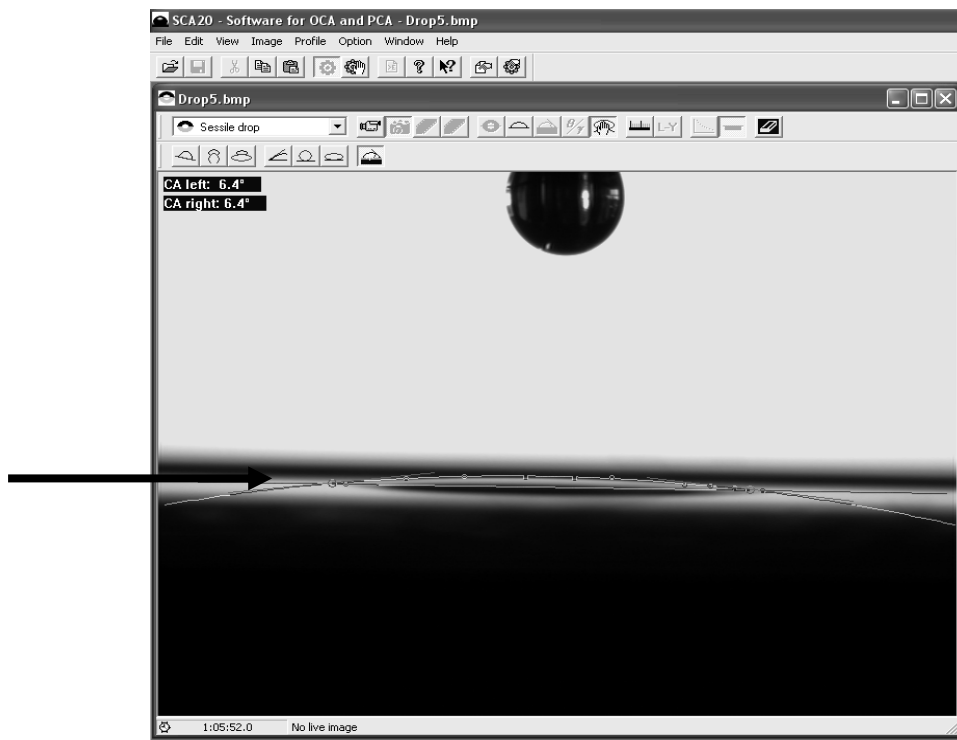


Figure IV.9. Angle de contact formé par une goutte de MAM posée sur une lame en verre.

n-Butanol.

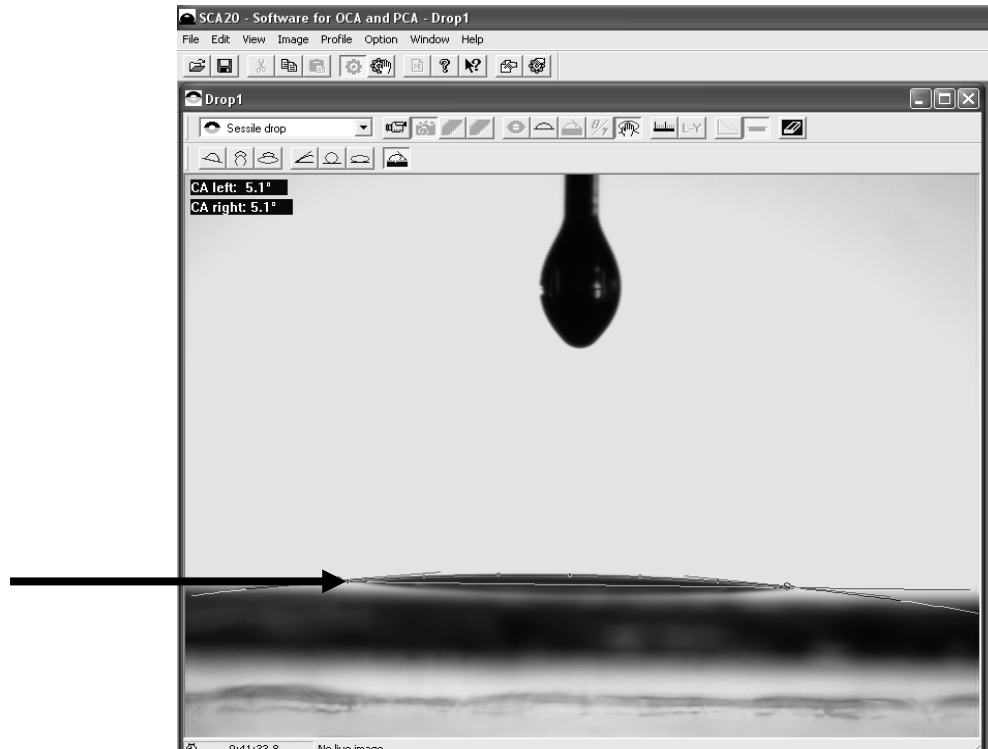


Figure IV.10. Angle de contact formé d'une goutte de n-Butanol posée sur une lame en verre.

MEC.

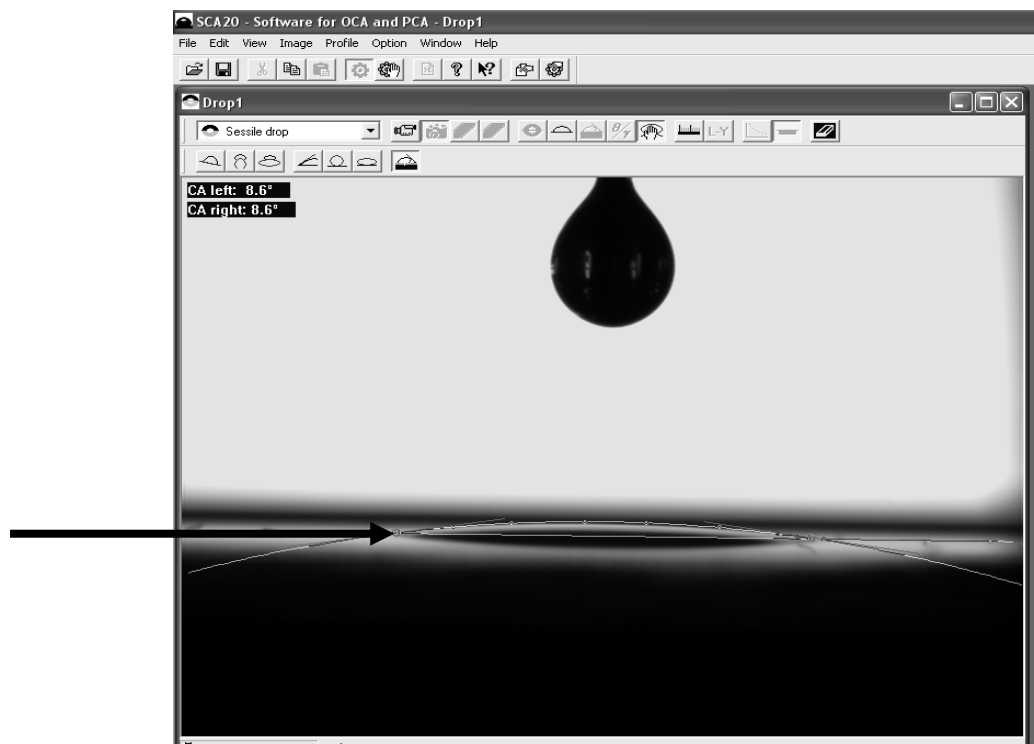


Figure IV.11. Angle de contact formé par une goutte de MEC posée sur une lame en verre.

Produit chimique Angles de contact / °	DMDS	MAM	n-Butanol	MEC
θ	$10,3 \pm 0,01$	$6,4 \pm 0,01$	$5,1 \pm 0,01$	$8,5 \pm 0,01$

Tableau IV.14. Angles de contact des produits chimiques purs sur le verre, au contact de l'air.

A partir de ces différentes mesures d'angles, nous constatons que tous ces produits mouillent la surface de lame de verre (surface siliceuse). Ils s'étalent presque complètement à la surface (tous les angles de contact ont une valeur inférieure à 10 °), en comparaison avec une goutte d'eau comme référence, censée s'étaler indéfiniment à la surface de la lame. Nous pouvons supposer que lors d'un déversement accidentel à la surface de l'eau, ces produits chimiques auront tendance à s'étaler complètement sur les côtés au contact de roches siliceuses.

III.3.2. Angle de contact (liquide 1-liquide 2-air).

Cette expérimentation n'a pas pu être réalisée car nous ne pouvons pas former une goutte de produit chimique à la surface de l'eau. Comme l'ont montré des données de tensions superficielle et interfaciale, tous ces produits s'étalent complètement à la surface de l'eau et l'angle de contact (θ) tend vers zéro. Nous pouvons faire un petit schéma explicatif pour montrer que ce que nous recherchons (angle de contact) est très difficile à mettre en évidence par la technique utilisée ici:

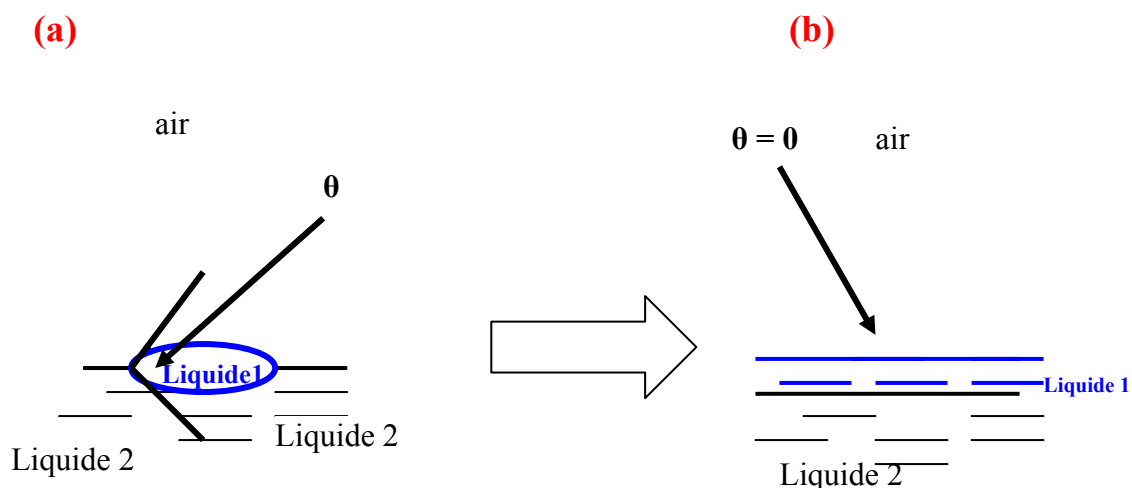


Figure IV.12. Angle de contact à l'interface liquide 1- liquide 2. (a) le cas idéal avec possibilité de mesure de l'angle de contact. (b) le cas de nos produits avec étalement total et impossibilité de mesurer l'angle de contact, car il est nul dans ce cas.

II.3.3. Angle de contact (solide « plan » - liquide 1-liquide 2).

Dans les figures suivantes, on peut voir une goutte de phase riche en produit organique (DMDS) posée au fond d'une cuve remplie d'une phase riche en eau en eau salée. Nous avons alors mesuré l'angle (β) formé à l'interface solide- liquide 1 (phase organique, β) – liquide 2 (phase aqueuse, α). Pour le MAM, le n-Butanol et la MEC, comme ces produits sont moins denses que l'eau donc flottants, nous n'avons pas pu obtenir la formation d'une goutte de phase organique au fond de la cuve remplie d'eau ; nous avons donc été contraint d'inverser les phases et d'obtenir l'interface désirée par la formation d'une goutte de phase aqueuse au fond de la cuve remplie d'une phase organique (Chapitre III : III.4. Mesure de l'angle de contact). Pour ces trois derniers produits chimiques, nous avons mesuré l'angle (α) et non pas (β) qui sera déduit par la suite en s'aidant de l'équation de Young (II.17). Ces deux situations sont illustrées par la Figure IV.13.



Figure IV.13. a) Définition des angles (α) et (β) dans le cas expérimental du DMDS.

b) Définition des angles (α) et (β) dans le cas des produits flottants (conditions de l'expérience). Dans le cas a) on mesure (β) directement ; dans le cas b) on mesure (α) et on en déduit (β) .

Dans un premier temps, nous allons donner les clichés montrant une goutte de chaque produit à l'interface solide-liquide-liquide avec les angles de contact correspondants. Dans un deuxième temps, nous calculerons le $\cos(\beta)$ (cos de l'angle) afin de définir le type de mouillage dans cette interface. Les termes « eau pure » et « eau salée » utilisés dans les sous-titres ci-dessous désignent les solvants utilisés pour préparer les phases saturées à l'équilibre. La salinité évoquée est celle de l'eau de mer.

DMDS dans l'eau pure.

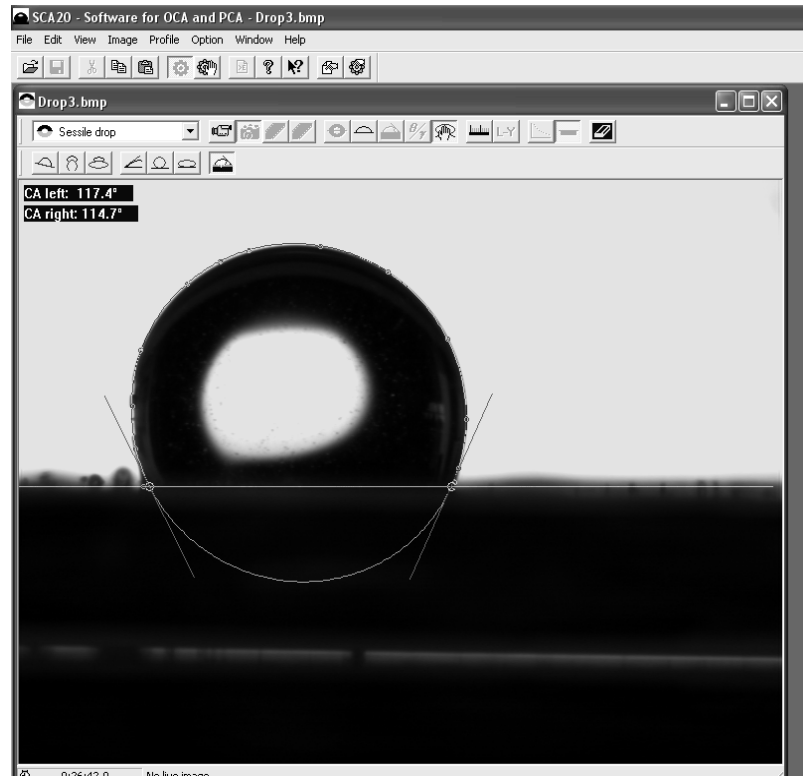


Figure IV.14. Angle de contact formé par une goutte de phase riche en DMDS posée sur le fond d'une cuve en verre remplie de phase riche en eau pure.

DMDS dans l'eau salée (34 g kg^{-1}).

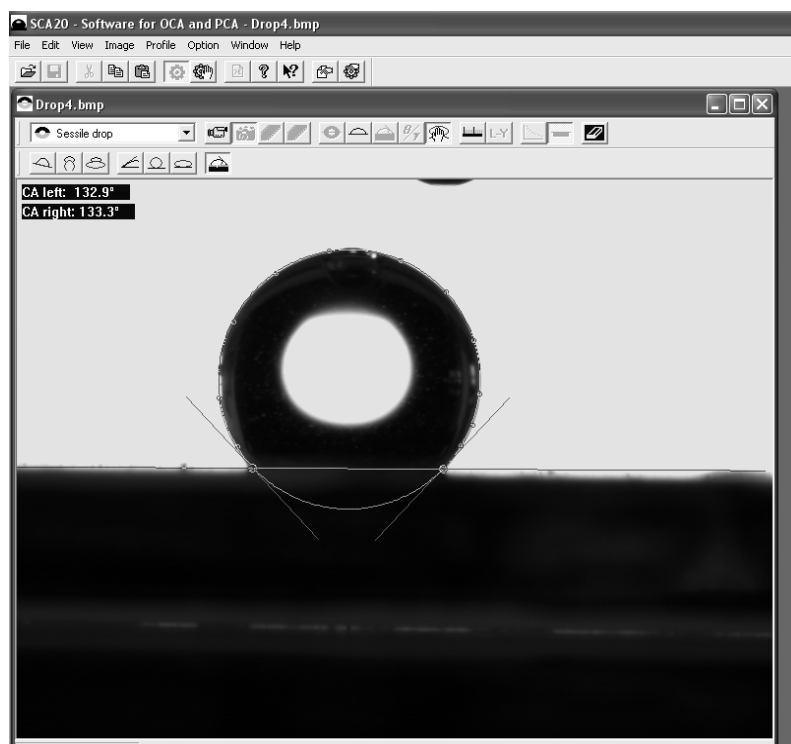


Figure IV.15. Angle de contact formé par une goutte de phase riche en DMDS posée sur le fond d'une cuve en verre remplie de phase riche en eau salée.

A partir de l'angle de contact formé dans l'eau pure (117°) et dans l'eau salée (133°), nous pouvons dire qu'il y a non mouillage et donc le DMDS déversé au fond de l'eau ne s'étalera pas sur des surfaces siliceuses et n'y adhèrera pas. Il pourra donc être transporté et déplacé en présence de courants marins.

* Pour les trois autres produits chimiques, nous rappellerons que les mesures de goutte représentées sont des gouttes d'eau ou d'eau salée (riche en phase aqueuse) formées dans la phase riche en substance organique. A partir de ces angles (α), nous calculerons les angles (β) recherchés.

MAM (phase aqueuse « eau pure » dans la phase organique).

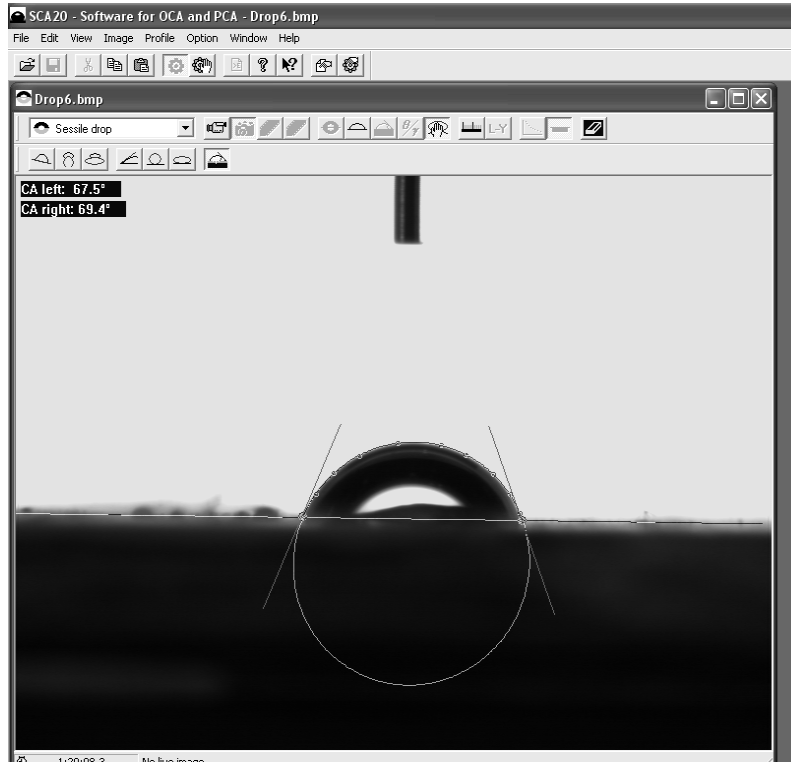


Figure IV.16. Angle de contact formé par une goutte de phase riche en eau pure posée sur le fond d'une cuve en verre remplie de phase riche en MAM.

MAM (phase aqueuse « eau salée à 34 g kg⁻¹ » dans la phase organique).

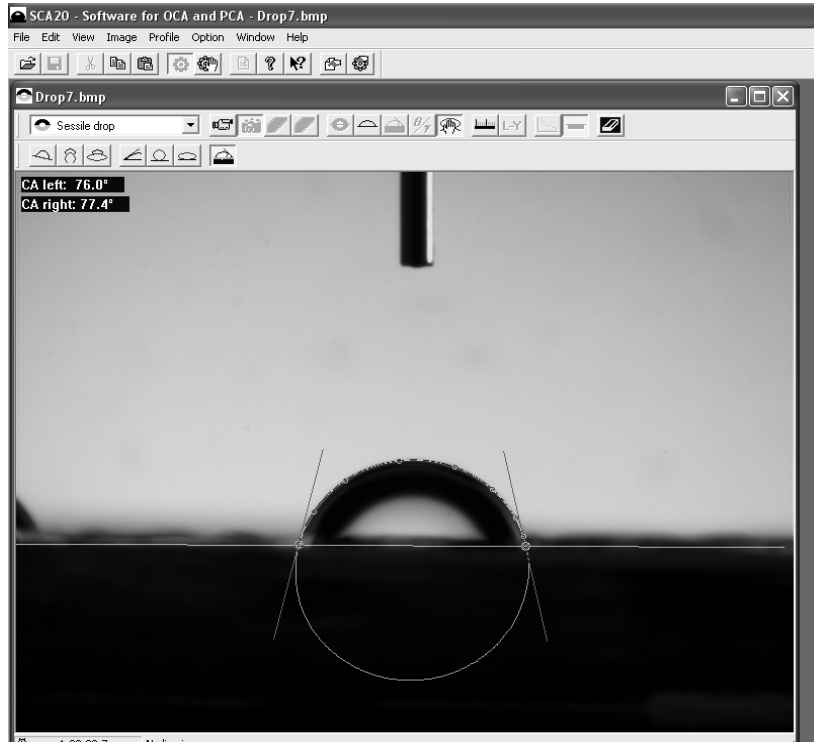


Figure IV.17. Angle de contact formé par une goutte de phase riche en eau salée posée sur le fond d'une cuve en verre remplie de phase riche en MAM.

n-Butanol (phase aqueuse « eau pure » dans la phase organique).

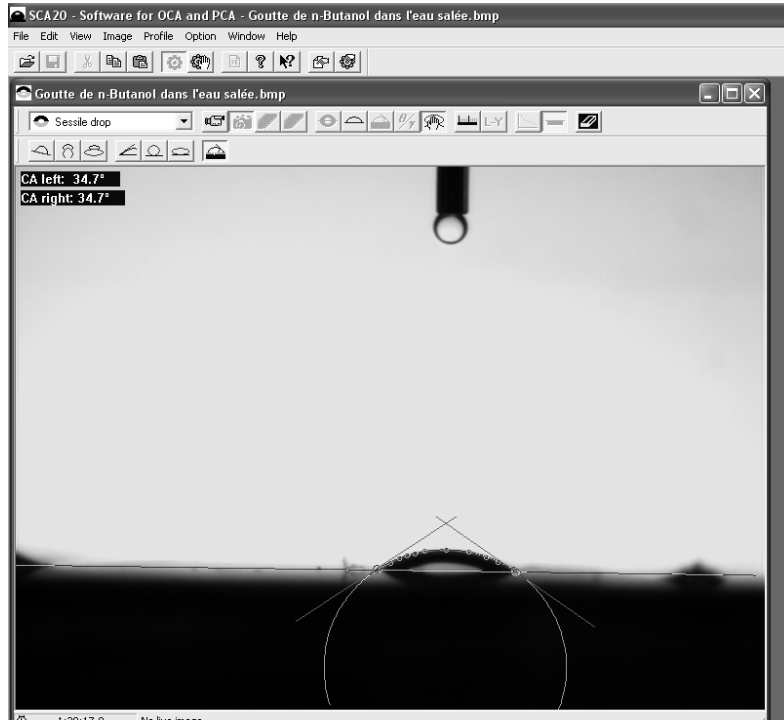


Figure IV.18. Angle de contact formé par une goutte de phase riche en eau pure posée sur le fond d'une cuve en verre remplie de phase riche en n-butanol.

n-Butanol (phase aqueuse « eau salée à 34 g kg⁻¹ » dans la phase organique).

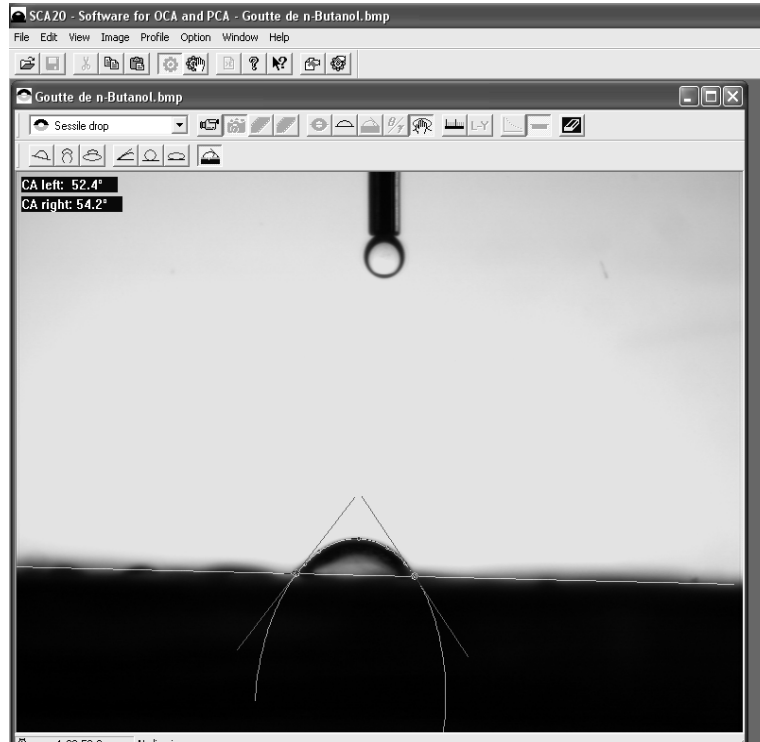


Figure IV.19. Angle de contact formé par une goutte de phase riche en eau salée posée sur le fond d'une cuve en verre remplie de phase riche en n-Butanol.

MEC (phase aqueuse « eau pure » dans la phase organique).

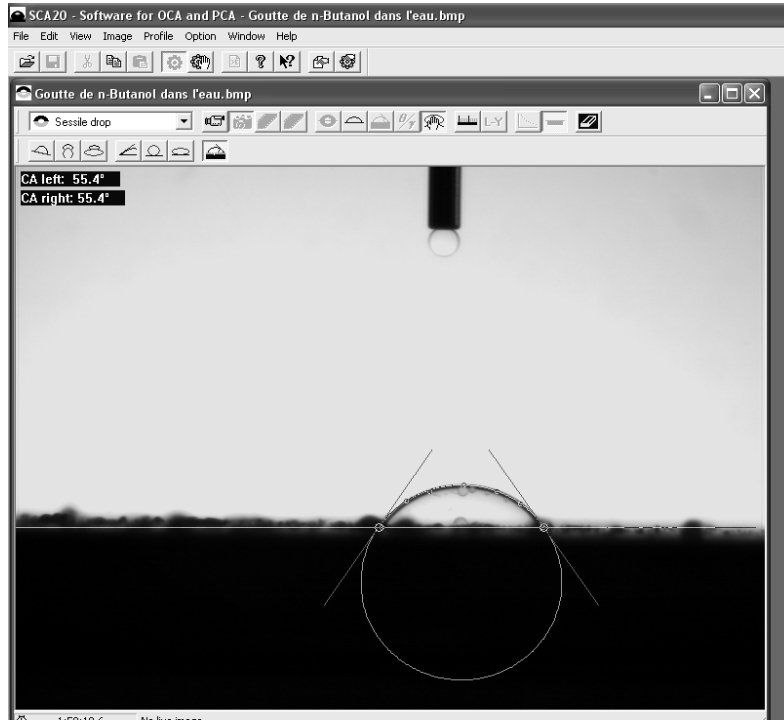


Figure IV.20. Angle de contact formé par une goutte de phase riche en eau pure posée sur le fond d'une cuve en verre remplie de phase riche en MEC.

MEC (phase aqueuse « eau salée à 34 g kg⁻¹ » dans la phase organique).

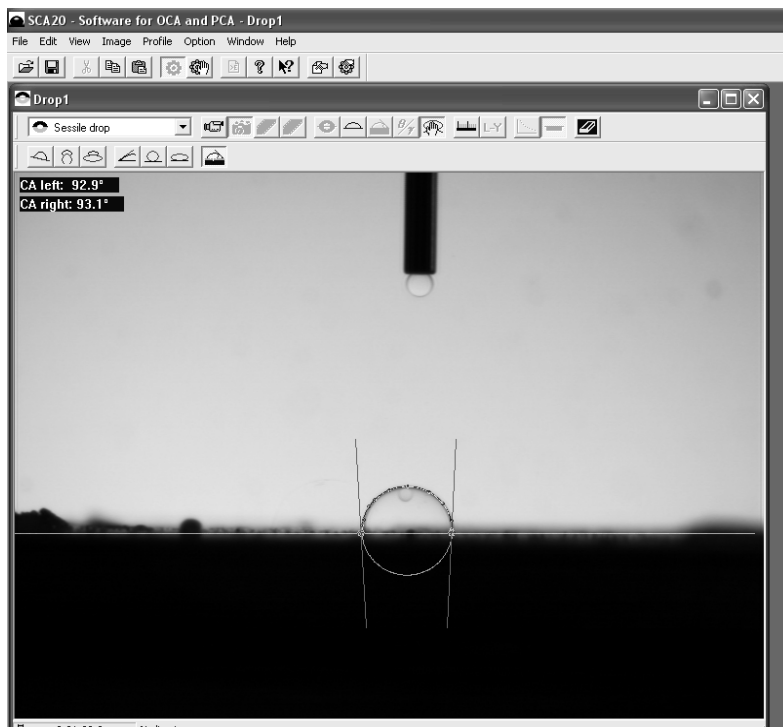


Figure IV.21. Angle de contact formé par une goutte de phase riche en eau salée posée sur le fond d'une cuve en verre remplie de phase riche MEC.

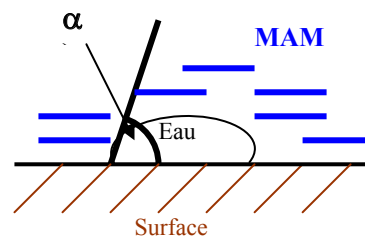
A partir de tous ces angles de contact (α) mesurés, nous allons calculer les angles (β) recherchés à partir du $\cos(\alpha)$.

Rappelons que, d'après l'équation de Young (II.17), on a :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta$$

Dans notre cas, nous avons (voir chapitre III, § IV.4.2) :

$$\gamma_{S \text{ Eau}} = \gamma_{S \text{ MAM}} + \gamma_{\text{MAM Eau}} \cos(\alpha). \quad (\text{IV.12})$$



Et nous voulons obtenir :

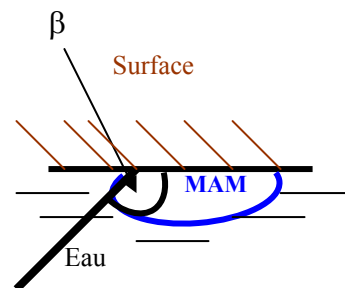
$$\gamma_{S\ MAM} = \gamma_{S\ Eau} + \gamma_{MAM\ Eau} \cos(\beta). \quad (IV.13)$$

On remplace l'équation (1) dans l'équation (2) et nous obtenons :

$$\cos(\beta) = -\cos(\alpha)$$

ou : $\cos(\beta) = \cos(\pi - (\alpha))$

donc : $(\beta) = (\pi - (\alpha))$



A partir de ces résultats nous avons calculé les différents angles de contact (α) et (β) pour les quatre produits chimiques dans l'eau pure et l'eau salée puis nous les avons affichés sur le tableau suivant, avec un coefficient d'erreur pour chaque valeur de 0,1 % :

Produit chimique Angles de contact / °	DMDS	MAM	n-Butanol	MEC
(β)	117	111	145	125
(α)		69	35	55
θ	10,3	6,4	5,1	8,5

Tableau IV.15. Mesure des angles de contact (α) et (β) dans l'eau pure pour les quatre produits chimiques. Comparaison avec les angles θ formés par les produits purs au contact de l'air (tableau IV. 14).

Produit chimique Angles de contact / °	DMDS	MAM	n-Butanol	MEC
(β)	133	103	126	87
(α)		77	54	93
θ	10,3	6,4	5,1	8,5

Tableau IV.16. Mesure des angles de contact (α) et (β) dans l'eau salée pour les quatre produits chimiques. Comparaison avec les angles θ formés par les produits purs au contact de l'air (tableau IV. 14).

Après avoir calculé les angles (β) du MAM, n-Butanol et MEC, nous constatons, d'une part, que ces substances « ne mouillent pas » (mouillent très mal) la surface de silice, ce qui n'était pas le cas des produits purs au contact de l'air (Tableau IV.14). Au contact d'une phase aqueuse, au contraire, il n'y a pas d'adhérence sur le solide siliceux à l'interface liquide-liquide. D'autre part, nous remarquons que cet effet assimilable à un démouillage est d'autant plus important avec une salinité d'eau plus élevée uniquement dans le cas du DMDS. Il semble donc que si ces produits n'ont pas tendance à s'accrocher sur des surfaces siliceuses lisses (le comportement serait peut-être différent sur des surfaces rugueuses ou poreuses) leur déversement en mer n'affecte pas sensiblement cette propriété, du moins pour la plupart des produits étudiés ici, le mouillage de la MEC étant un peu plus sensible à la présence de sel.

IV. Etude sur la Colonne Expérimentale du *Cedre* (C.E.C).

IV.1. Détermination des paramètres des gouttes de produits chimiques.

IV.1.1. Positionnement de la caméra et analyses à l'aide du traitement des vidéos.

La méthodologie utilisée pour déterminer la solubilisation des produits chimiques en phase aqueuse consiste à filmer l'écoulement des gouttes de ces produits au sein de la colonne d'eau, puis à traiter le signal vidéo enregistré à l'aide de l'outil informatique.

Avant chaque prise de vue, la caméra est positionnée devant une face vitrée de la colonne. La mire, placée au centre de la colonne, servira de guide pour régler la hauteur et l'orientation de la caméra. Sa mise au point sera effectuée manuellement à l'aide des graduations de la mire.

IV.1.2. Acquisition vidéo.

Avant toute injection de produit dans la colonne d'eau, un film de la mire est réalisé. Sans déplacer la caméra, la mire est retirée de la colonne et le produit à tester est injecté. Des films de 30 secondes sont alors effectués pour pouvoir visionner l'écoulement des gouttes pour chaque débit déterminé.

Les films sont capturés instantanément et enregistrés à l'aide du logiciel U-lead vidéo.

Ces vidéos sont capturées et enregistrées entrelacées. En effet, cinquante moitiés d'images sont enregistrées par seconde, et non pas vingt-cinq images complètes. Ces demi-images sont composées alternativement des lignes paires et impaires de l'écran. Un effet de dédoublement de l'image est alors observable lors de la visualisation des séquences vidéo. L'exécution du logiciel Virtualdub permet de désentrelacer les films enregistrés. Celui-ci emploie une technique qui conserve la définition réelle originale.

Suivant le potentiel de solubilisation du produit lors de son écoulement le long de la colonne, une seconde profondeur d'analyse doit être déterminée. Si le produit est peu ou pas soluble, les gouttes sont filmées après avoir parcouru 2,5 mètres. Si le produit est très soluble, un film peut être réalisé après un parcours d'1 à 1,5 mètres.

IV.1.3. Traitement vidéo.

Les films sont traités à l'aide du logiciel Aviméca.

Pour chaque produit, le débit, la position de la caméra et les gouttes analysées sont choisies en fonction de trois critères :

- Les dimensions apparentes des gouttes correspondent aux dimensions apparentes moyennes des trains de gouttes injectées.
- Les contours de la goutte doivent être nets.
- La forme générale de la goutte doit être conservée au cours de la séquence vidéo.

Pour chaque goutte, les coordonnées (en mètres) des points définissant les petits et grands diamètres doivent être déterminées, image par image. Pour cela, un paramétrage du logiciel est nécessaire. La vidéo de la mire graduée (alors située en milieu de colonne), réalisée dans les mêmes conditions (positionnement, zoom) que les vidéos d'écoulement des produits, permet de déterminer le nombre de pixels séparant les deux graduations les plus distantes. Par ce biais, la correspondance «nombre de pixels – distance réelle» est fixée. Ainsi, avant chaque traitement de film par Aviméca, l'étalonnage est réalisé en enregistrant la correspondance «nombre de pixels – distance réelle».

Pour chaque image, les points (figure IV-22) délimitant le petit axe - vertical - (points 1 et 3) et le grand axe – horizontal- (points 2 et 4) des gouttes sont pointés :

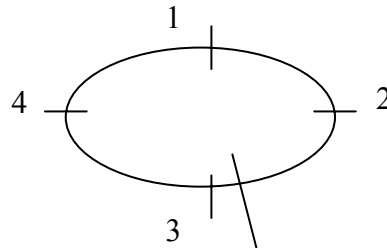


Figure IV.22. Schématisation d'une image de goutte.

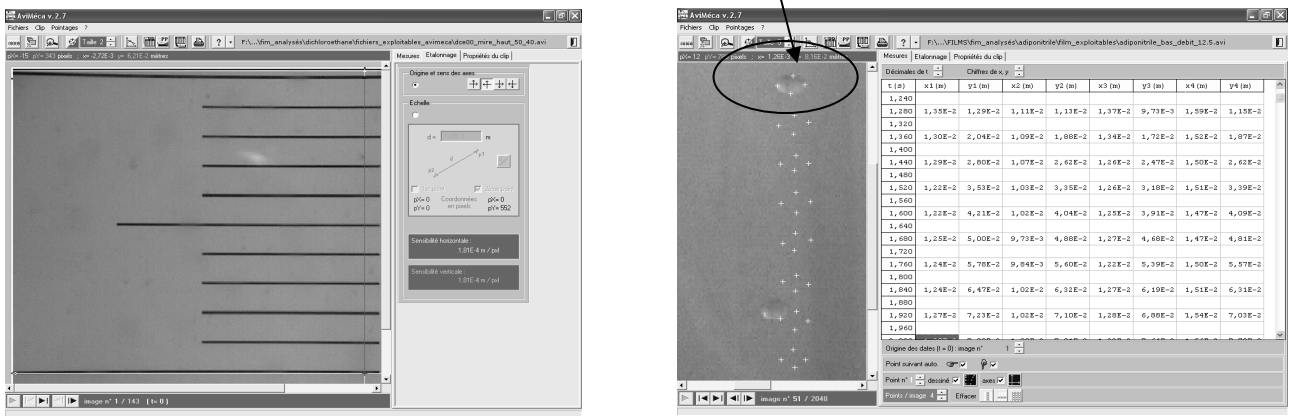


Figure IV.23. Une page d'étalonnage et un exemple de pointage avec le logiciel Aviméca.

Les coordonnées de ces points (en mètres) sont alors enregistrées sous forme de matrice de neuf colonnes, représentant l'évolution des coordonnées (x, y) des 4 points en fonction du temps dans un document *.txt. Ce document texte est par la suite converti en fichier Excel à partir duquel l'ensemble des résultats est traité à l'aide de l'outil statistique.

IV.1.4. Homogénéité de la population des gouttes étudiées.

Pour vérifier que les dimensions apparentes des gouttes étudiées sont homogènes, il est nécessaire de s'assurer qu'elles suivent une loi statistique (loi normale). Si cette hypothèse est vérifiée, alors les dimensions apparentes moyennes des gouttes peuvent être calculées en utilisant les caractéristiques de la loi normale.

La loi normale est une loi de probabilité particulière pour une variable x continue, définie par l'équation :

$$Y = \frac{1}{\sigma \times \sqrt{2\pi}} \times e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}, \text{ avec } \sigma : \text{écart-type et } \mu : \text{moyenne}$$

Un échantillon de mesures suit une loi normale si les n mesures qu'il contient sont homogènes. La courbe qui représente sa fonction de densité est appelée courbe de Gauss.

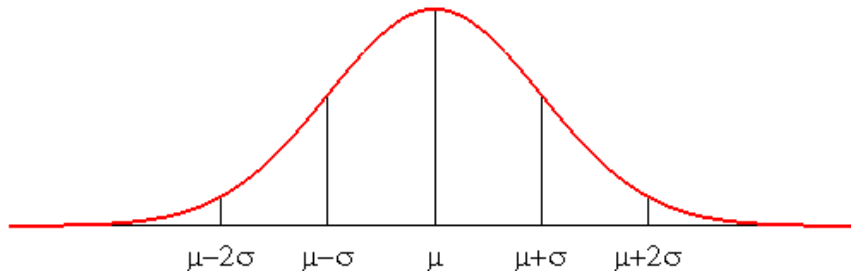


Figure IV.24. Courbe de Gauss.

Si un échantillon suit une loi normale, alors la moyenne arithmétique de l'échantillon peut être mesurée :

$$\mu_x = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} x_i}{n}, \text{ avec } n : \text{population de l'échantillon étudié.}$$

L'intervalle de confiance de cette moyenne est alors défini en utilisant la loi de Student-Fisher. Celle-ci, plus dispersée que la loi normale, augmente la longueur des intervalles de confiance. La petite taille d'échantillon est alors compensée.

La moyenne d'un échantillon qui suit une distribution normale et qui a une population inférieure à 30 est une valeur prise, avec un nombre de degrés de liberté : $\nu = n-1$, suivant la loi de Student-Fisher.

$$\mu - \lambda_i < \mu < \mu + \lambda_i$$

$$\text{avec } \lambda_i = \frac{t_i \times \sigma}{\sqrt{n-1}}$$

Une table donne t_1 en fonction de v au seuil de 95 %. Elle donne aussi t_2 en fonction de v au seuil de 99 %. (Annexe D).

La normalité d'un échantillon de petits et grands axes mesurés peut être évaluée à l'aide du test statistique de Shapiro-Wilk (Annexe D).

IV.2. Résultats expérimentaux.

IV.2.1. Mesure de la vitesse d'écoulement du DMDS.

La vitesse d'écoulement des gouttes de produit est une donnée importante dans le cas d'un déversement en surface de DMDS car elle influencera directement l'étendue de la zone qui sera impactée : plus la vitesse de sédimentation est lente et plus le polluant aura tendance à être dispersé du fait des courants.

La vitesse de sédimentation du DMDS est de l'ordre de $8.7 \times 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$ pour un débit d'injection de 10 mL min^{-1} alors qu'elle n'est que de $7 \times 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$ pour le 1-2 dichloroéthane qui a pourtant une densité supérieure (même débit d'injection). Les gouttes de DMDS ont donc tendance à couler rapidement et elles impacteront une surface moins importante que le dichloroéthane.

IV.2.2. Cinétique de solubilisation. Influence des conditions expérimentales et des propriétés physico-chimiques des produits lors de la solubilisation.

IV.2.2.1. Cas du DMDS.

Dans le cadre de cette étude, le DMDS est injecté dans la colonne d'eau en partie haute, légèrement **au-dessus** de la surface d'une part, et 20 cm **en dessous** d'autre part. La cinétique de solubilisation des gouttes de DMDS est suivie à l'aide de la vidéo et du traitement d'image : deux séries de vidéos filmées en haut et en bas de la colonne complétées par des séries de photos servent à la détermination des paramètres recherchés, dont l'évolution de la taille des gouttes, leur vitesse de déplacement et leur trajectoire, et ceci, pour différents débits d'injection.

IV.2.2.1.A. Injection au dessus de la surface.

Quand le DMDS est injecté dans la colonne au-dessus de la surface de l'eau, immédiatement, bien que le DMDS soit plus dense que l'eau, les gouttes de produit s'étalent à la surface pour former progressivement une nappe. Ceci est dû, de façon évidente, aux valeurs relatives des tensions interfaciales eau/air, eau/DMDS, air/DMDS qui créent une tendance forte à l'étalement du DMDS sur l'eau (voir § III.2 de ce chapitre). Tant que la masse de DMDS n'est pas trop grande, les forces capillaires (dus aux tensions interfaciales) l'emportent sur la force de gravité, mais lorsque le volume de cette nappe devient suffisant, brutalement elle se détache de la surface et coule sous la forme d'une lentille importante qui oscille dans la colonne d'eau selon un axe horizontal (figure III.20). Durant tout le processus de formation de la nappe en surface, de petites gouttes de produit, de dimensions variables, s'en détachent et coulent (figure III. 21).

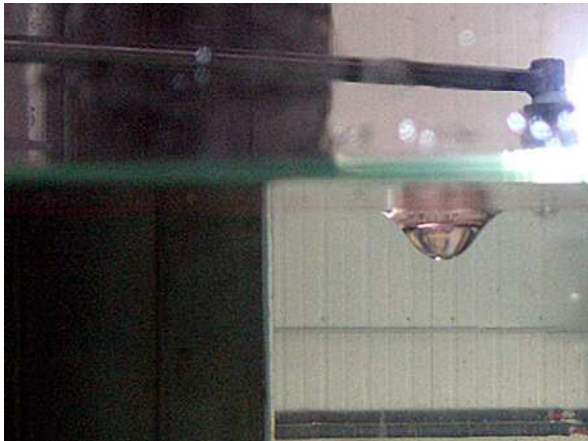


Figure III.20. Injection du DMDS au-dessus de la surface d'eau.



Figure III.21. Formation de gouttes de DMDS de dimensions variables qui coulent à partir d'une nappe de surface.

IV.2.2.1.B. Injection en dessous de la surface.

Quand le DMDS est injecté en dessous de la surface, il coule sous la forme d'un chapelet de gouttes de volume relativement important (figure III.22); c'est-à-dire d'environ 250 mm^3 alors que lors d'essais antérieurs les volumes les plus élevés obtenus étaient de 70 mm^3 pour un produit flottant (éthylène acétate) et de 40 mm^3 pour un produit coulant (1-2 dichloro éthane [densité = 1,26]). De plus, dans la gamme utilisée, le débit d'injection du DMDS n'influence pas de façon significative ce résultat. En complément, au fur et à mesure du déroulement des essais, de légères irisations sont apparues en surface témoignant d'une remontée d'un faible pourcentage de produit.

Le traitement des résultats n'a été réalisé que sur les gouttes injectées en dessous de la surface de l'eau. En effet, lorsque le DMDS est injecté au-dessus de la surface de l'eau, les gouttes qui se forment sont trop hétérogènes (en forme et volume) pour pouvoir estimer la cinétique de solubilisation de façon répétable.

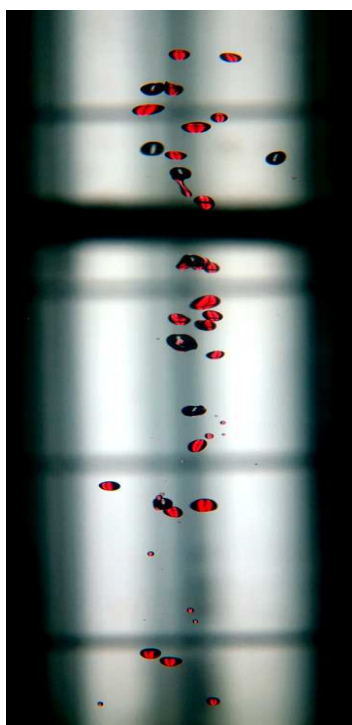


Figure III.22. Injection du DMDS en dessous de la surface d'eau. Les gouttes de DMDS (qui tombent) sont colorées au rouge organol.

La méthode mise en place permet d'établir une perte de volume (due au phénomène de dissolution) d'une goutte de produit chimique pendant son écoulement le long de la colonne d'eau, sur une distance donnée en fonction des conditions initiales (tels que le débit d'injection et la taille initiale des gouttes).

Nous procédons à la mesure des diamètres des gouttes et de leur surface (Annexe E). Nous sélectionnerons les 5 meilleurs résultats sur lesquels nous faisons une analyse statistique des résultats sur 10 mesures par goutte et observation de 10 gouttes (Annexe E).

IV.2.2.1.C. Résultats : cinétique de solubilisation lors de la sédimentation du DMDS.

Les valeurs du volume obtenu sur le DMDS démontrent qu'il perd en moyenne 3 % en volume sur une distance de 2,5 m, ce qui s'explique en partie par sa faible solubilité (2 g L⁻¹). A titre indicatif, le 1-2 dichloro éthane perd en moyenne 7 % et il est 4 fois plus soluble (8,7 g L⁻¹).

Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

Résultats	Haut de colonne	Bas de colonne
Débit réel / mL min ⁻¹	8,63	8,63
Diamètre vertical / m	7,70E-08	7,80E-08
Diamètre horizontal / m	7,76E-08	7,60E-08
Surface apparente / m ²	4,69136E-05	4,64933E-05
Volume apparent / m ³	2,43E-07	2,36E-07
Vitesse d'écoulement / m s ⁻¹	8,68E-08	8,68E-08
Nombre de gouttes par minute	32	32

Tableau IV.17. Tableau récapitulatif des résultats de calcul de perte de volume du DMDS le long de la colonne d'eau du *Cedre*.

IV.2.2.2. Essais en colonne sur la MEC.

Dans le cadre de notre étude, la MEC est injectée dans la colonne d'eau en partie basse (car c'est un produit moins dense que l'eau). La cinétique de solubilisation des gouttes de MEC est suivie à l'aide de l'utilisation de la vidéo et du traitement d'image : deux séries de vidéos filmées en haut et en bas de la colonne complétées par des séries de photos prises servent à la détermination des paramètres recherchés, dont l'évolution de la taille des gouttes, leur vitesse de déplacement et leur trajectoire, et ceci, pour différents débits d'injection.

V.3.4. Injection en dessous de la surface.

Lorsque la MEC est injectée au bas de la colonne, elle remonte en formant des gouttes juxtaposées générant un panache (figure III.23).



Figure III.23. Formation d'un panache lors de l'injection de la MEC.

Ce comportement peut être dû à un mauvais rapport entre la tension interfaciale de l'eau d'une part et de la MEC d'autre part avec le métal constituant la canne d'injection, à un mauvais rapport entre les propriétés rhéologiques de la MEC (viscosité) et la pression appliquée. La tension interfaciale MEC / eau salée peut aussi jouer un rôle. Le paramètre le plus important reste probablement la vitesse de dissolution de la MEC : ce produit est à la fois le plus soluble de ceux que nous avons étudiés et de plus, il se dissout très rapidement. Les images obtenues ne permettent pas de poursuivre l'étude, étant donné qu'il nous est très difficile d'obtenir des gouttes de produit à l'aide du matériel utilisé.

L'information obtenue consiste seulement en une dissolution rapide et totale du produit immédiatement après son injection, et ceci dans les conditions expérimentales du moment. Cependant, il est possible d'envisager qu'en cas de relargage brutal d'une cargaison de MEC, les phénomènes de dissolution ne seront pas complets et qu'un risque de formation de nappe en surface est possible, en fonction de la hauteur d'eau. Il a été décidé d'adapter la méthodologie expérimentale à ce type de produit en augmentant notamment le débit d'injection (orifice d'injection supérieur et tête de pompe à débit plus élevé). A cette occasion, la MEC sera à nouveau testée.

V. Conclusion.

Dans ce chapitre, nous avons abordé des aspects très importants pour l'explication du comportement de ces produits chimiques déversés accidentellement en milieu marin.

Sur la base d'une analyse thermodynamique rigoureuse, nous avons établi pour la première fois une équation simplifiée qui a été examinée en déterminant les solubilités de quatre composés à cinq températures et quatre salinités. Dans son ensemble, l'équation (IV.8) exprime très bien les résultats expérimentaux, et ainsi elle peut être modélisée et utilisée comme outil de prise de décision. Nous pouvons avancer, dans cette conclusion, que dans des états marins ordinaires de salinité et de température, des comportements semblables pour des molécules très différentes sont observés. Cependant les difficultés restantes sont sûrement l'évaluation du coefficient de Setchenov et le fait de trouver une manière d'évaluer l'enthalpie nécessaire pour appliquer l'équation (IV.8). Pour l'instant nous n'avons pas trouvé de moyen de l'estimer même de façon approchée, et les déterminations expérimentales constituent une tâche lourde. Ce point doit faire l'objet d'une étude ultérieure, avec une difficulté du même type que pour la constante de Setchenov : ces grandeurs dépendent intimement de la formule chimique des composés, d'une grande variété dans le cadre qui nous occupe ici, et il n'est pas évident que l'on puisse faire dans ce cas une classification des produits aussi simple que celle que nous pensons pouvoir utiliser dans le cas de l'effet de la salinité.

Nous avons aussi constaté plusieurs faits à partir de nos résultats. Les produits chimiques étudiés ont des valeurs de tensions superficielles presque égales, inférieures à la tension superficielle de l'eau. S'ils se retrouvaient déversés accidentellement en milieu marin, à la surface de l'eau, ils auraient tendance à s'étaler et à former un film à la surface et à s'évaporer selon leur pression de vapeur. Néanmoins un produit plus dense que l'eau, comme le DMDS aura tendance à couler. Si ces produits se retrouvent sur les côtes au contact des roches siliceuses, le liquide organique va mouiller entièrement le solide -sec- en s'étalant à la surface. D'un autre côté, si ces produits se retrouvent déversés au fond de l'eau (interface liquide-liquide), ils ne mouilleront pas la surface du sol ou de la roche siliceuse. Cet effet peut être plus important au fur et à mesure que ces composés se retrouvent en milieu de plus en plus salé, mais ce n'est pas toujours le cas. Ils seront, donc, transportés et déplacés sous l'effet des courants marins.

Enfin, la cinétique de solubilisation d'un produit chimique lors de son écoulement le long d'une colonne d'eau (écoulement diphasique) peut s'exprimer en terme de perte de masse ou perte de volume pour un temps donné ou sur une distance donnée.

L'outil (C.E.C.) et la méthodologie (acquisition vidéo et traitement d'image) développés au *Cedre* permettent de quantifier cette cinétique et, ainsi d'évaluer la quantité de produit pouvant se retrouver sur le fond en cas de déversement accidentel, à condition de trouver les conditions nécessaires à la formation des gouttes, et que la vitesse de dissolution ne soit pas trop grande.

Les essais réalisés en C.E.C. sur le DMDS ont permis de mettre en évidence le comportement atypique de ce produit qui, en fonction du type de déversement, engendrera une contamination d'un ou plusieurs compartiments environnementaux. En effet, en cas de déversement du DMDS en dessous de la surface de l'eau, il va perdre 3 % de son volume pour une distance de 2,5 m. Ces résultats rejoignent les résultats de solubilité du DMDS obtenus dans la première partie du chapitre qui explique sa faible solubilité (environ 2 g kg⁻¹). Nous avons aussi observé que lors de l'injection du DMDS au dessus de la surface de l'eau et malgré une densité supérieure à celle de l'eau, ce produit pouvait former dans un premier temps des flaques à la surface avant de couler. En cas de coulage, deux scénarios distincts sont envisageables en fonction de l'endroit où le déversement intervient, c'est-à-dire en milieu ouvert suffisamment agité ou en milieu fermé abrité. En effet, en zone confinée et abritée (i.e. zone portuaire à faible renouvellement des masses d'eau, étang...) le risque de voir se former une nappe sur le fond est à prendre en considération du fait de sa faible limite de solubilité (1,4 g.kg⁻¹ à 34 g kg⁻¹ et 10°C, résultat obtenu dans des conditions optimales de solubilisation, c'est-à-dire en présence d'agitation).

Chapitre V. Autres expérimentations

I. Introduction.

Dans cette partie, nous déterminerons des caractéristiques physico-chimiques complémentaires de la solubilité, de l'étalement et des écoulements diphasiques afin d'expliquer les phénomènes de transferts cités dans la classification du code « SEBC ». Les caractéristiques étudiées sont l'évaporation, la stabilité chimique dans le temps et la masse volumique (densité).

II. Evaporation.

II.1. Définition.

L'évaporation se détermine à l'aide d'un diagramme de distillation du mélange eau–produit chimique, ou encore par mesure de la perte de masse d'un mélange ouvert sur l'atmosphère. C'est cette dernière méthode que nous avons adoptée.

II.2. Description de la méthode.

Il s'agit de comparer les variations de masse de deux boîtes de Pétri dans le temps: l'une contenant uniquement 10 mL d'eau purifiée, et l'autre, au $t = 0$ une couche d'eau pure et une couche de produit chimique pur en quantité équivalant à deux fois la quantité nécessaire à la saturation de l'eau : un tel système va subir deux phénomènes dépendant du temps, la dissolution réciproque des deux couches et l'évaporation des deux composants. Explicitement pour le DMDS : 0,049 g complété à 10 mL d'eau purifiée, sachant que seulement 0,022 g seront susceptibles d'être dissous ; pour le MAM : 0,36 g complété à 10 mL d'eau purifiée, sachant que seulement 0,18 g seulement seront susceptibles d'être dissous et de même pour le n-Butanol et pour la MEC. Ces expériences sont destinées à mimer grossièrement les conditions dans lesquelles un produit accidentellement répandu dans l'eau est susceptible de s'évaporer. Pour le DMDS, produit coulant, la phase supérieure sera la phase aqueuse, pour les autres composés, qui sont des produits flottants, la phase supérieure sera le produit organique pratiquement pur.

Dans le cas des produits flottants, l'expérience faite sur les mélanges mime assez exactement la situation existant à la surface d'une eau sur laquelle. Cependant, pour le DMDS, si une situation voisine est susceptible de s'observer, si les conditions de l'accident favorisent la flottaison d'une partie du DMDS sous l'action des forces capillaires le concernant, l'expérience telle qu'elle est présentée actuellement correspond réellement à une situation de coulage du DMDS. Les boîtes de Pétri, d'un diamètre de 8 cm, sont laissées à l'air libre sur le plateau d'une balance analytique pendant toute l'expérience, à une température ambiante de 20 °C. Afin de comparer l'évaporation avec un produit de référence, pour chaque expérience, deux boîtes de Pétri contenant l'une de l'éther diéthylique qui a été adopté comme référence standard (Karas and Piel, 2004) pour ce genre d'étude, à cause de sa forte volatilité. ($P_v = 59$ kPa à 20°C) et l'autre chacun des produits chimiques purs à raison de 10 mL par boîte de Pétri, ont également été utilisées.

II.3. Résultats.

Afin d’expliquer les résultats obtenus, nous donnons pour chaque produit chimique étudié un tableau et la figure correspondant qui donnent la perte de masse, exprimée en pourcentage de la masse initiale des échantillons.

II.3.1. DMDS.

Tableau V.1. Pourcentages d’évaporation de l’eau et d’une solution de DMDS en fonction du temps à 20 C.

Temps / min	Eau	DMDS	Eau + DMDS	Ether diéthylique
0	100	100	100	100
1	99,71	91,8	99,88	94,91
2	99,53	91,4	99,63	78,8
3	99,43	90,87	99,51	72,96
4	99,37	90,06	99,44	65,04
5	99,261	89,31	99,02	59,16
10	98,57	85,38	98,38	21,23
15	97,76	80,3	97,6	1,1
30	94,96	72,71	95,3	0
45	94,04	65,57	92,32	0
60	93,55	58,83	89,79	0
120	88,93	11,45	80,55	0
180	83,61	0	70,38	0
240	71,2	0	63,57	0
300	66,15	0	58,82	0
420	52,65	0	47,77	0
840	27,79	0	18,85	0
990	26,27	0	17,21	0

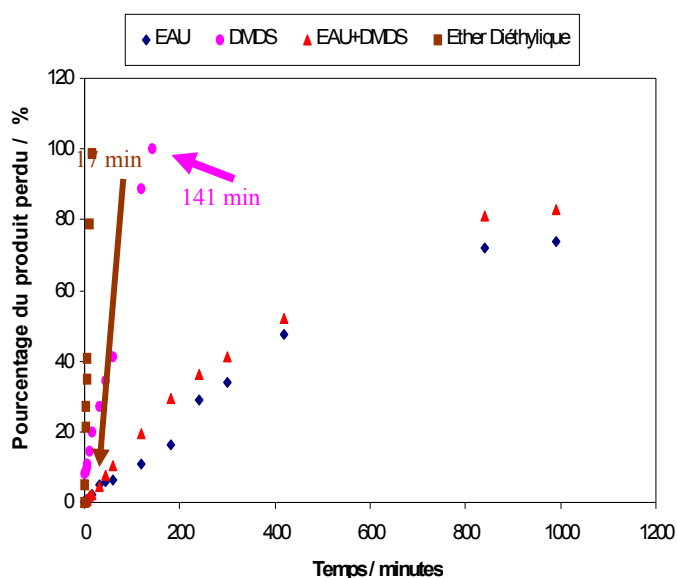


Figure V.1. Perte de masse par évaporation d’échantillons d’eau, de DMDS, d’ether diéthylique et d’une solution de DMDS en fonction du temps (à 20°C sans vent). Les flèches indiquent le temps correspondant à l’évaporation complète du produit.

En 17 min, 100% de l’ether diéthylique s’est évaporé alors que le DMDS s’évapore en 141 min soit environ 8 fois moins vite. Malgré cette cinétique d’évaporation plus lente, le DMDS reste un produit fortement évaporant, ce qui est confirmé par sa pression de vapeur de 2,93 kPa à 20°C. En effet, cette valeur le place à la limite des évaporants selon le code SEBC ($P_v = 3 \text{ kPa}$).

Cependant, il faut tenir compte du fait qu'en principe, le DMDS est un produit coulant, et qu'une fois au fond, c'est par l'intermédiaire de sa dissolution, qui est faible, qu'il peut parvenir à la surface. Notre expérience montre que dans des conditions strictement identiques, la phase de DMDS étant sous la phase aqueuse, la perte de masse totale est plus importante avec le mélange DMDS – eau, qu'avec l'eau purifiée seule. De plus, à la fin de l'expérience (les pertes ne varient plus) la différence entre la perte de masse de l'eau pure et la perte de masse du mélange avec le DMDS est supérieure à la masse initiale de DMDS de la solution. Il s'ensuit que, non seulement le DMDS subit une forte évaporation (due à sa tension de vapeur élevée), mais aussi qu'il entraîne une quantité non négligeable d'eau. Cependant, cet écart de 9% doit être relativisé car l'essai a été réalisé en boîte de Pétri ce qui implique une surface de contact eau – atmosphère élevée pour les volumes introduits (eau + DMDS). De plus, il pourrait être judicieux de vérifier en fin d'essai que tout le DMDS de la solution aqueuse s'est évaporé. A cause de sa complexité, cette expérience vaudrait la peine d'être complétée, en particulier par des analyses de la teneur en DMDS de la phase supérieure au cours du temps.

II.3.2. MAM

Tableau V.2. Pourcentages d'évaporation de l'eau et d'une solution de MAM en fonction du temps à 20°C.

Temps / min	Eau	MAM	Eau + MAM	Ether diéthylique
0	100	100	100	100
1	99,71	99,76	99,89	94,91
2	99,53	91,05	94,62	78,8
3	99,53	90,72	90,41	72,96
4	99,37	87,51	89,21	65,04
5	99,26	85,15	88,02	59,16
10	98,57	81,58	87,89	21,23
15	97,76	77,31	84,54	1,1
17	97,72	74,97	83,57	0
30	95,96	64,4	81,35	0
45	94,04	54,79	79,13	0
60	92,55	38,74	76,9	0
120	85,73	19,77	69,84	0
180	79,62	0,37	62,22	0
185	78,97	0,17	60,77	0
187	78,57	0,02	62,64	0
240	74,2	0	57,14	0
300	66,15	0	50,23	0
360	60,5	0	42,53	0
378	57,64	0	41,2	0
380	56,88	0	40,99	0
420	52,65	0	37,77	0
840	27,79	0	20,12	0
990	26,27	0	19,98	0

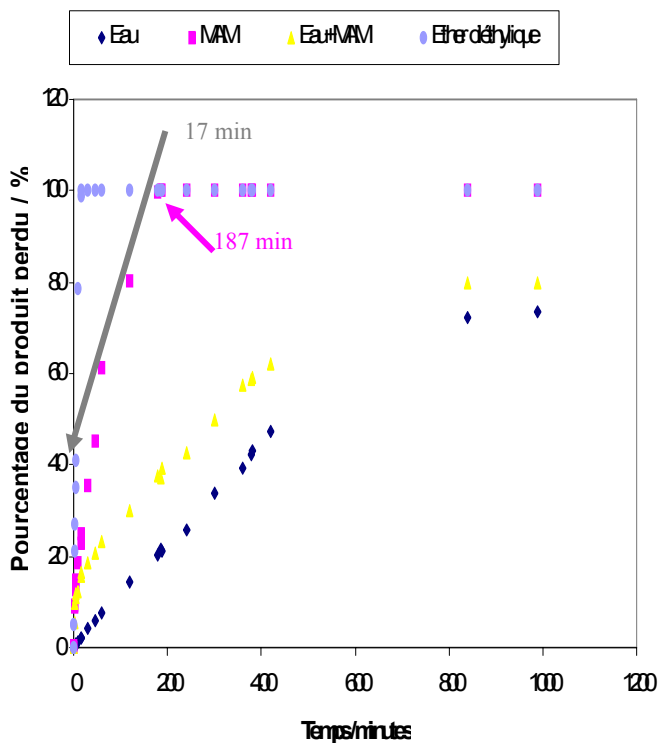


Figure V.2. Perte de masse par évaporation d'échantillons d'eau, de MAM, d'éther diéthylique et d'une solution de MAM en fonction du temps (à 20 °C sans vent). Les flèches indiquent le temps correspondant à l'évaporation complète du produit.

Le MAM pur s'évapore en 187 min soit environ 11 fois moins vite que l'éther diéthylique. Malgré cette cinétique d'évaporation plus lente, le MAM reste un produit fortement évaporant, ce qui est confirmé par sa pression de vapeur de 3,86 kPa à 20°C. Cette valeur le place à la limite des évaporants selon le code SEBC (Pression de vapeur : $P_v = 3$ kPa).

En ce qui concerne la solution de MAM, l'évaporation se fait plus vite que l'évaporation de l'eau pure, et dans des proportions plus importantes que dans le cas du DMDS, car cette fois, c'est la phase organique qui flotte à la surface et de plus le MAM est plus évaporant que le DMDS, d'après leur tension de vapeur.

On remarque de plus qu'à partir du mélange, la vitesse d'évaporation du MAM est plus grande que celle du DMDS dans les mêmes conditions, toujours pour la même raison (couche de MAM à la surface et non au fond).

II.3.3. n-Butanol.

Tableau V.3. Pourcentages d'évaporation de l'eau et d'une solution de n-Butanol en fonction du temps à 20 C.

Temps / min	Eau	n-Butanol	Eau + n-Butanol	Ether diéthylique
0	100	100	100	100
1	99,71	99,95	99,96	94,91
2	99,53	99,93	99,94	78,8
3	99,43	99,91	99,91	72,96
4	99,37	99,86	99,85	65,04
5	99,26	99,81	99,81	59,16
10	98,57	99,34	99,34	21,23
15	97,76	99,14	99,14	1,1
17	96,96	99,01	99,04	0
30	94,96	98,7	98,7	0
45	94,04	98,19	98,2	0
60	93,55	97,37	97,37	0
120	88,93	94,18	94,18	0
180	83,61	88,02	88,2	0
240	71,2	82,01	82,22	0
300	66,15	75,01	76,13	0
320	63,91	71,01	72,55	0
360	61,02	67,12	69,02	0
380	54,22	64,12	65,13	0
420	52,65	57,43	58,02	0
570	47,24	38,12	39,18	0
620	40,02	30,13	31,03	0
740	32,02	19,12	20,3	0
840	27,79	9,88	16,1	0
990	26,27	0,01	11,9	0
999	25,99	0	11,1	0
1000	25,7	0	10,99	0

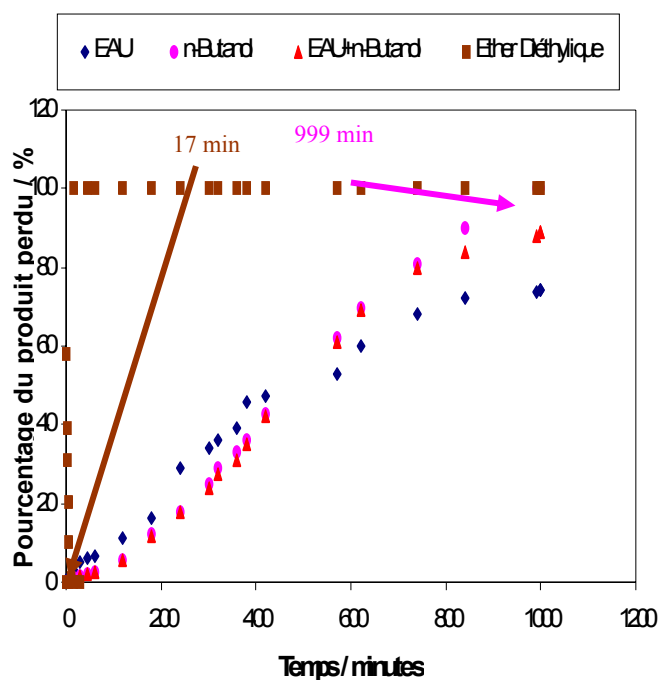


Figure V.3. Perte de masse par évaporation d'échantillons d'eau, de n-Butanol, d'éther diéthylique et d'une solution de n-Butanol en fonction du temps (à 20 °C sans vent). Les flèches correspondent à l'évaporation complète du produit.

Le n-Butanol pur s'évapore en 999 min soit environ 59 fois moins vite que l'éther diéthylique. Le n-Butanol reste malgré cela un produit évaporant car sa pression de vapeur est de 0,6 kPa à 20°C. En ce qui concerne la solution dans l'eau, on peut faire les mêmes remarques que celles faites pour le MAM.

II.3.4. MEC.

Tableau V.4. Pourcentages d'évaporation de l'eau et d'une solution de MEC en fonction du temps à 20°C.

Temps / min	Eau	MEC	Eau + MEC	Ether diéthylique
0	100	100	100	100
1	99,71	99,76	99,89	94,91
2	99,63	91,05	94,62	78,8
3	99,53	90,72	90,41	72,96
4	99,37	87,51	89,21	65,04
5	99,26	85,15	88,02	59,16
10	98,57	81,58	87,89	21,23
15	97,76	77,31	84,54	1,1
17	97,72	74,97	83,57	0
30	95,96	64,4	81,35	0
45	94,04	54,79	79,13	0
60	92,55	38,74	76,9	0
120	85,73	19,77	69,84	0
180	79,62	4,37	62,22	0
190	78,13	2,64	61,87	0
200	77,02	0,69	59,76	0
204	75,99	0	58,97	0
240	72,2	0	57,14	0
300	66,15	0	50,23	0
360	60,5	0	42,53	0
378	57,64	0	41,2	0

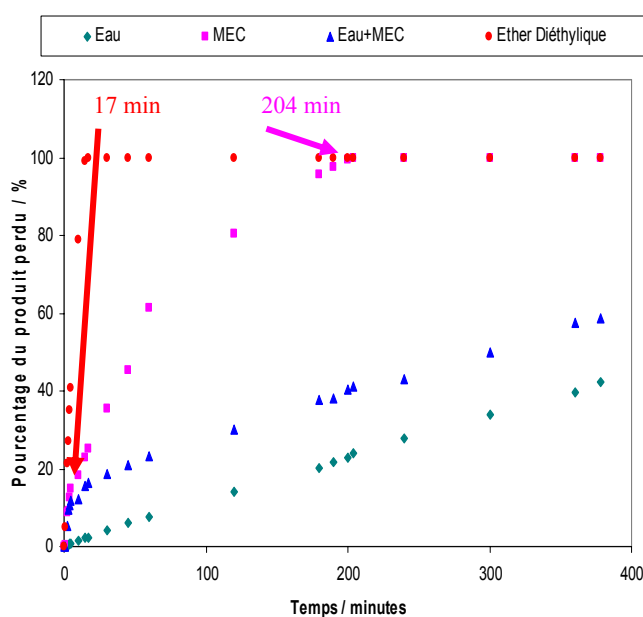


Figure V.4. Perte de masse par évaporation d'échantillons d'eau, de MEC, d'éther diéthylique et d'une solution de MEC en fonction du temps (à 20°C sans vent). Les flèches correspondent à l'évaporation complète du produit.

La MEC pure s'évapore en 204 min soit environ 12 fois moins vite que l'éther diéthylique. La MEC un produit évaporant car sa pression de vapeur est de 10 kPa à 20°C. En ce qui concerne la solution dans l'eau, on peut faire les mêmes remarques que celles faites pour le MAM et le n-butanol. Remarquons que sa vitesse d'évaporation est plus petite que celle du MAM et plus grande que celle du n-butanol.

L'étude se rapportant à la MEC est la seule qui suit, pour un produit flottant, comment la concentration dans la solution aqueuse (située en bas dans la boîte de Petri) évolue au cours du temps, sous l'influence de deux facteurs : dissolution de MEC dans l'eau et disparition progressive de la couche supérieure (de MEC pure) par évaporation, ce qui finit par entraîner l'évaporation de MEC auparavant dissoute dans l'eau. Afin de suivre la variation des quantités de MEC contenue dans la phase aqueuse et pour vérifier qu'en fin d'essai toute la MEC de la solution aqueuse s'est évaporée (ce qui est important pour prévoir le devenir de la MEC répandue lors d'un accident), plusieurs prélèvements d'échantillons du mélange MEC-eau ont été analysés tout au long de l'expérimentation. Pour cela, plusieurs boîtes de Pétri identiques contenant un mélange MEC-eau, dans les proportions citées auparavant, ont été préparées. Les échantillons sont laissés à l'air libre à une température ambiante de 20 °C. Les prélèvements se font dans des vials sertis de 10 mL à raison de 5 mL de solution chacun pour différents temps. Ces prélèvements sont dosés par chromatographie en phase gaz à ionisation de flamme (comme pour la détermination de la solubilité). Le tableau V. 5 et la figure V. 5 donnent l'évolution de la perte en MEC dans la solution MEC-eau pour différents temps.

Tableau V.5. Pourcentage de MEC dans la solution MEC/Eau en fonction du temps à 20°C.

Temps / min	(MEC-eau) / %
0	25,34
15	68,78
25	100
60	98,52
120	70,46
180	36,11
240	0

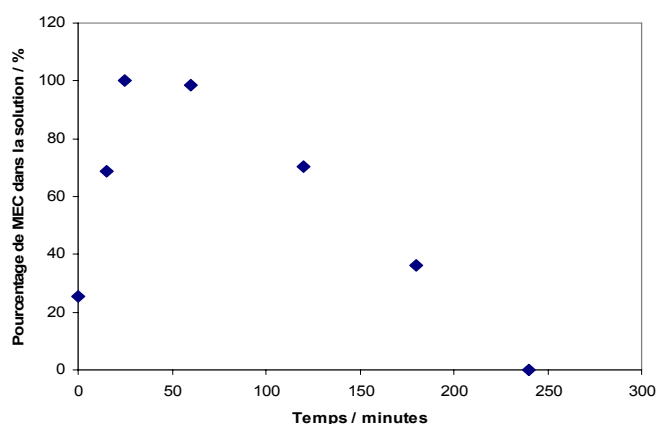


Figure V.5. Perte d'échantillon d'une solution de MEC en fonction du temps (à 20°C sans vent).

D'après le tableau et la figure correspondante, la part de MEC dans l'eau augmente au fur et à mesure jusqu'à ce qu'elle atteigne son maximum vers 25 minutes. Ceci donne une idée sur le comportement de la MEC au départ, dès qu'elle se retrouve en contact avec l'eau. En effet, la MEC se solubilise pendant toute cette durée. Par la suite, ce pourcentage diminue jusqu'à 0 % à 240 minutes, le temps que prend la MEC pour s'évaporer complètement. Avec cette mesure, l'hypothèse que toute la MEC de la phase aqueuse s'est évaporée, citée dans le paragraphe précédent, a été confirmée.

II.4. Conclusion.

Par cette méthode, nous avons prouvé que nous nous sommes trouvés confrontés à des produits chimiques évaporants à différents degrés par comparaison avec la référence (l'éther diéthylique). Nous avons constaté que ces produits chimiques mélangés avec de l'eau entraînent avec eux, lors de leur évaporation, une quantité non négligeable d'eau. Dans ce même cas, pour le mélange eau-MEC (le seul étudié de ce point de vue) nous avons constaté que le produit chimique va s'évaporer complètement, ce qui est facilité par la cinétique d'évaporation rapide de ce produit.

III. Stabilité chimique.

Au contact d'une phase aqueuse, est-ce que les molécules d'un composé chimique constitutives de la phase organique sont stables ou non ; c'est-à-dire, est-ce que ces molécules vont se dégrader dans le temps et ainsi donner naissance à des molécules filles qui auront une réactivité et une toxicité propres ?

III.1. Définition.

La stabilité chimique est la tendance d'un composé à résister, à changer ou à se décomposer par suite d'une réaction interne, ou en raison de l'action de l'air, de la chaleur, de la lumière, de la pression ou d'autres facteurs physiques et chimiques. Dans notre cas, nous avons pris en considération trois facteurs importants qui vont influencer la stabilité chimique et qui sont : le temps, la concentration du composé et la lumière.

III.2. Description de la méthode.

Pour déterminer la stabilité du composé chimique dans l'eau ou l'eau de mer, deux séries d'échantillons sont préparées : une solution saturée dans l'eau pure et une solution saturée dans l'eau de mer. Ces préparations sont laissées à une température de 20 °C. Pour le MAM, le n-Butanol et la MEC, nous avons de plus maintenu les échantillons de produits purs, soit à la lumière du jour, soit à l'obscurité, dans les mêmes conditions de température. Après une période de trois mois, la composition chimique des deux solutions a été étudiée par comparaison avec celles de solutions fraîchement préparées. Les compositions chimiques sont vérifiées par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) : 300 µL de chaque échantillon additionné de 400 µL d'eau lourde (D₂O) est placé dans un tube RMN de 5 mm de diamètre, puis introduit dans le spectromètre (DRX500 BRUKER équipé d'une sonde inverse triple résonance 5 mm TBI 1H/ [BB] /13C, à la température de 25°C). Tous les spectres présentés ci-dessous sont référencés par rapport au TSP (TrimethylSilyl Propionate) dont le signal est placé à 0 ppm.

III.3. Résultats.

Les résultats de ces analyses sont présentés respectivement pour le DMDS, le MAM, le n-Butanol et la MEC dans les figures suivantes.

III.3.1. DMDS.

Sur les différents spectres, la raie principale est due aux protons de l'eau ; le signal du DMDS est situé vers les champs plus forts (plus faibles déplacements chimiques) à 2.4ppm.

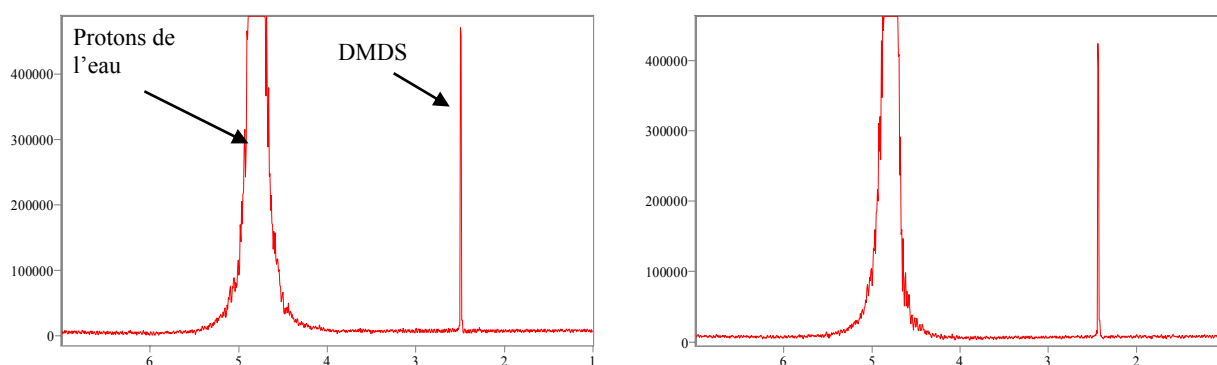


Figure V.6. Spectre RMN ^1H d'une solution de DMDS fraîche et d'une solution de DMDS à 0 g kg^{-1} de salinité, vieillie 3 mois à 25°C . Déplacement chimique en ppm, intensités en unités arbitraires.

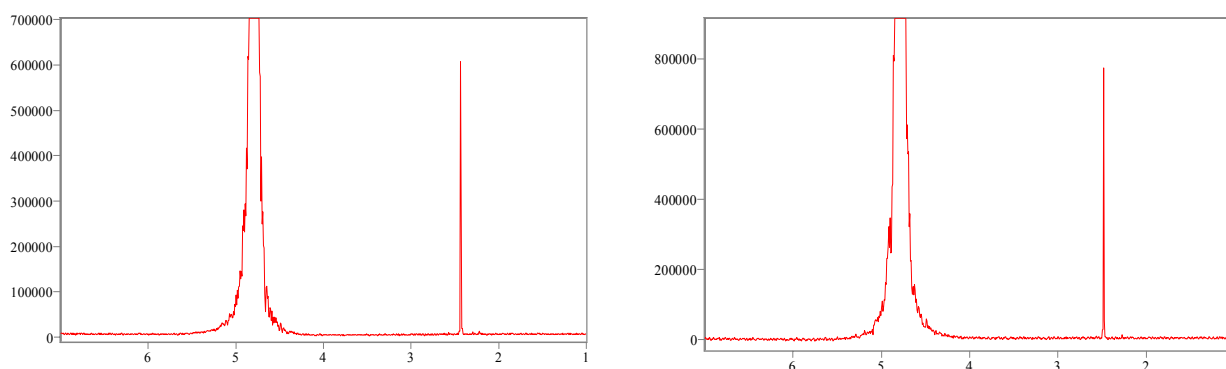


Figure V.7. Spectre RMN ^1H d'une solution de DMDS fraîche et d'une solution de DMDS à 34 g kg^{-1} de salinité, vieillie 3 mois à 25°C . Déplacement chimique en ppm, intensités en unités arbitraires.

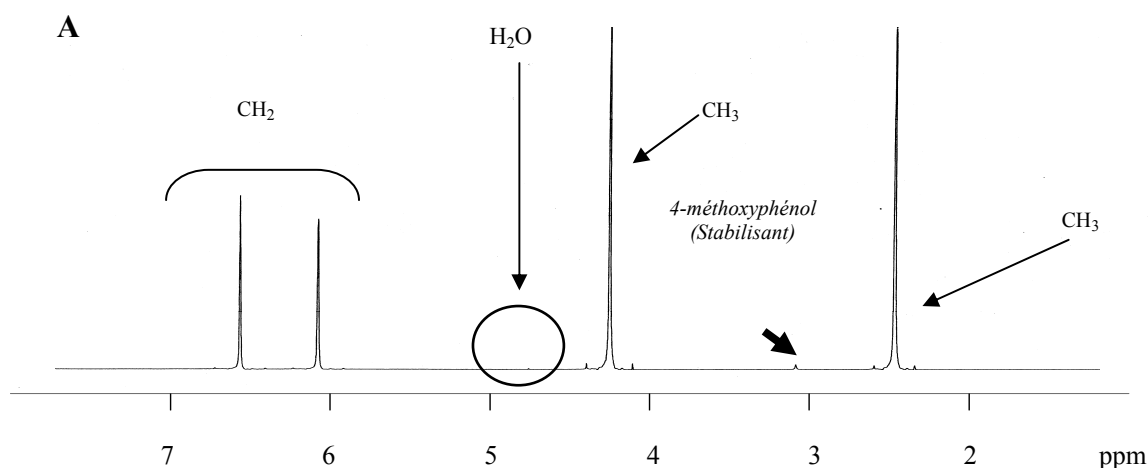
Le rapport entre les aires sous les pics du DMDS et de l'eau est de $1,08 \cdot 10^{-3}$ pour les solutions en eau pure, comme pour la solution vieillie deux mois (figure V. 6). Pour la solution à 34 g kg^{-1} de sel, cette valeur est de $1,15 \cdot 10^{-3}$, pour la solution fraîche, et de $1,36 \cdot 10^{-3}$ pour la solution vieillie deux mois (figure V. 7). Cette différence ne semble pas significative et, en tout cas ne montre pas une diminution de la concentration en DMDS par rapport à l'eau. Ce résultat indique que la concentration en DMDS n'a pas évolué au cours du vieillissement que ce soit en présence de sel ou non, dans nos conditions expérimentales.

III.3.2. MAM.

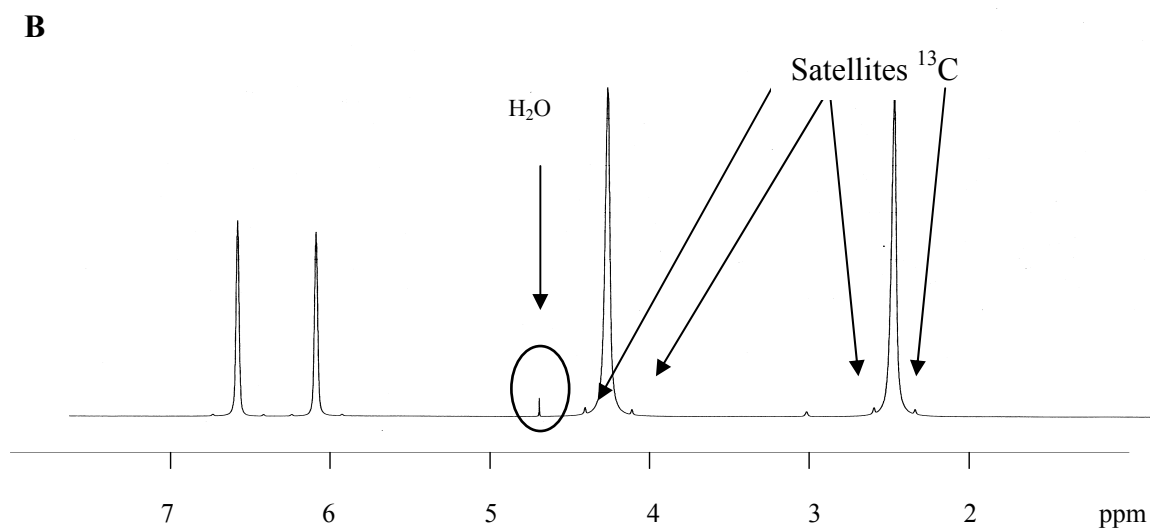
Comme dans le cas du DMDS, nous avons testé le vieillissement du MAM pur, puis en solution aqueuse.

Les spectres relatifs au MAM pur sont reportés sur le figure V.8. Comme le montrent les figures V.8 A, B et C, les déplacements chimiques des protons du groupe CH_2 (6,1 et 6,6 ppm) et des groupements CH_3 (aux environs de 4,3 et 2,5 ppm respectivement) ne changent pas avec le temps et leurs rapports d'intensité non plus. Une autre raie (à 3,1 ppm) est présente sur toutes les figures. Il s'agit probablement d'une impureté n'évoluant pas au cours du vieillissement du MAM (peut-être due au stabilisant : 4-méthoxyphénol). La raie de faible intensité vers 4,8 ppm est due aux protons de l'eau (impureté).

méthacrylate de méthyle pur



méthacrylate de méthyle pur-obscurité



méthacrylate de méthyle pur-lumière

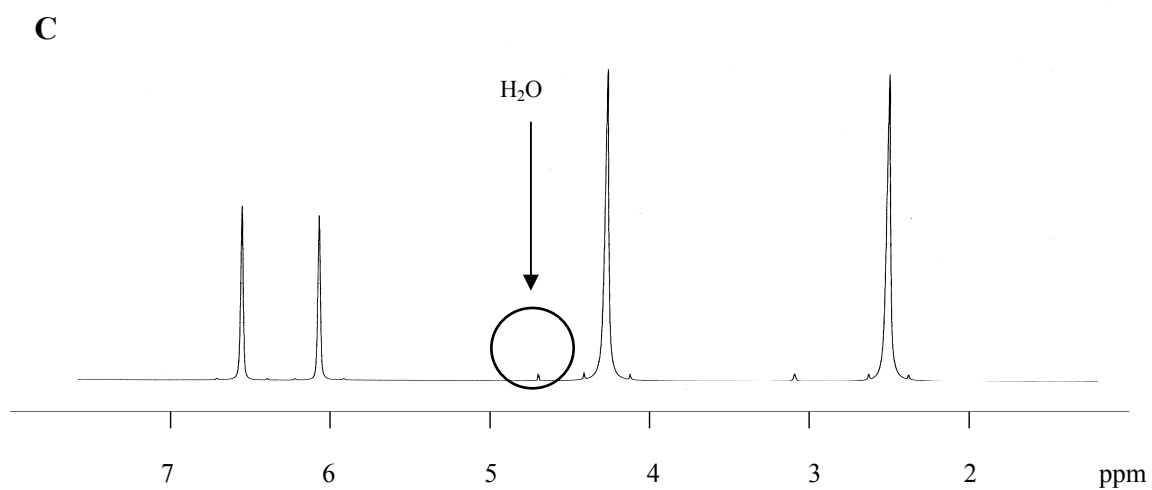


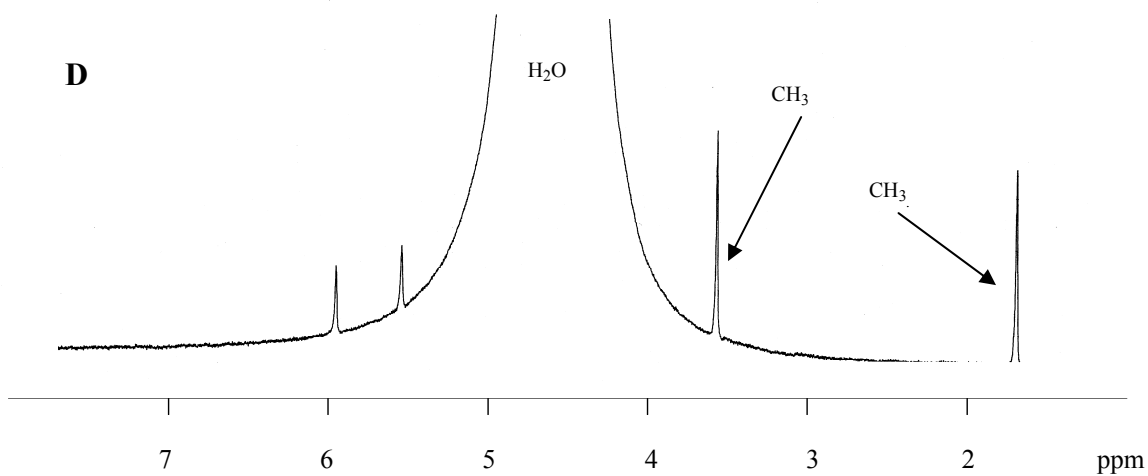
Figure V.8. Spectres RMN du proton du MAM pur: A) fraîchement extrait du stock
 B) après 3 mois à l'obscurité à 25°C; C) après deux mois à la lumière.

Pour déterminer la stabilité du MAM dans l'eau, nous avons préparé deux solutions contenant du MAM à $1,5 \text{ g kg}^{-1}$ (composition à laquelle les spectres RMN du proton obtenus sont de qualité correcte, contrairement à des solutions plus concentrées) l'une dans l'eau pure et la seconde à la salinité de l'eau de mer ; elles ont été stockées à une température de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, à l'abri de la lumière. Après une période de deux mois, la composition chimique des deux échantillons a été étudiée par comparaison avec celles de solutions fraîchement préparées. Les conditions d'obtention des spectres RMN présentés ci-dessous étaient : $300 \text{ }\mu\text{L}$ de chaque échantillon placé dans un tube RMN de 5 mm de diamètre, muni d'un capillaire contenant de l'eau lourde (D_2O). Les résultats de ces analyses sont reportés dans les figures V.8 et V. 9.

Dans les spectres des figures V.9 D et E (MAM en solution), la raie principale est due aux protons de l'eau ; les signaux du MAM se répartissent de part et d'autre, ceux des deux protons du groupement CH_2 (ces protons ne sont pas équivalents) sont situés vers les champs plus faibles (plus forts déplacements chimiques) et ceux des deux groupements CH_3 vers les champs plus forts (plus faibles déplacements chimiques). Le vieillissement n'a pas permis de mettre en évidence une dégradation du MAM à l'obscurité.

Etant donnée la disproportion des intensités de raies entre les protons de l'eau et ceux du MAM, il a été jugé inutile de tester le vieillissement de ses solutions à la lumière.

méthacrylate de méthyle en solution saline



méthacrylate de méthyle en solution saline-obscurité

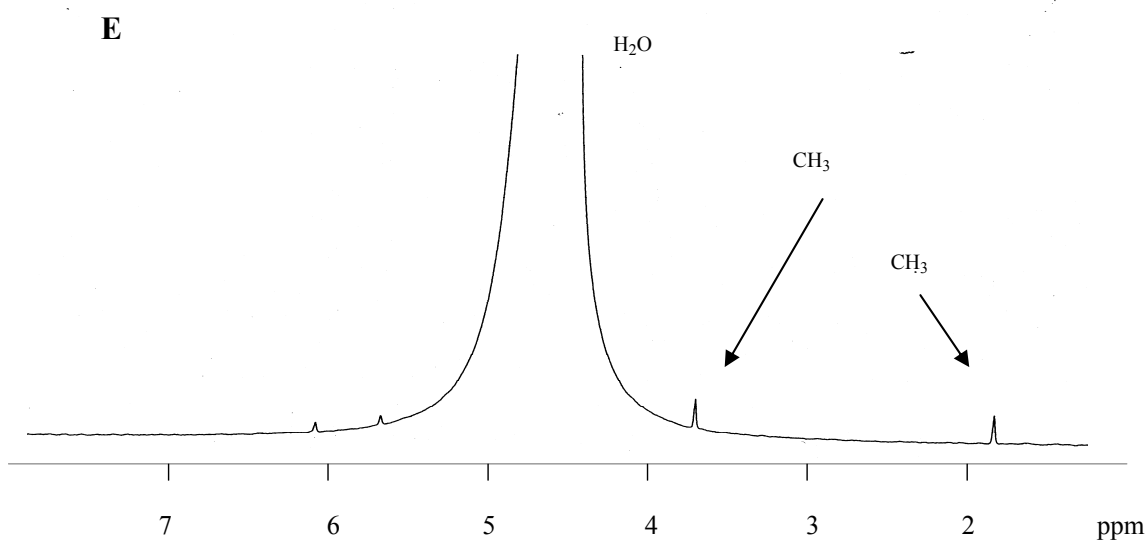
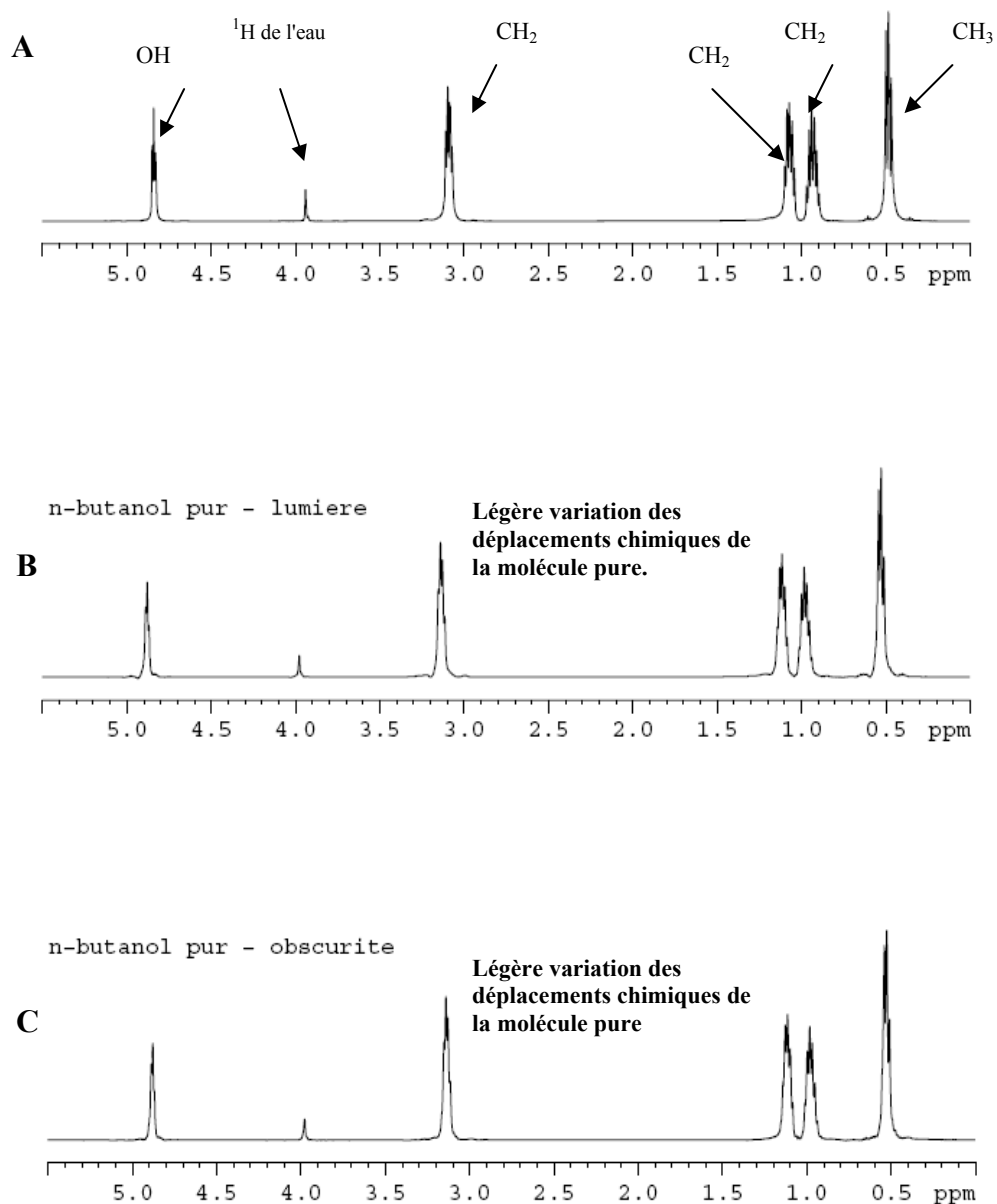


Figure V.9. Spectres RMN du proton du MAM à 1,5 g L⁻¹ en solution saline à 34 g kg⁻¹: D) fraîchement préparée ; E) après 3 mois à l'obscurité à 25°C.

III.3.3. n-Butanol.

n-butanol pur



Figures V.10. Spectres RMN ¹H du n-Butanol pur fraîche(A) et du n-Butanol pur vieilli à la lumière(B) et à l'obscurité (C) à 25°C. Déplacement chimique en ppm, intensités en unités arbitraires.

Dans les spectres A, B et C (n-Butanol pur) de la Figure V.10, les déplacements chimiques des protons du groupe CH₃ (0,5 ppm), des groupements CH₂ (0,95 ppm, 1,1 ppm et 3,1 ppm), ainsi que du groupe OH de la fonction alcool (4,9 ppm) ne changent pas avec le temps, que ce soit à la lumière ou à l'obscurité ; leurs rapports d'intensité non plus.

Nous remarquons qu'il y a un léger décalage des déplacements chimiques dans le n-Butanol pur vieilli mais il est probablement non significatif. Aucune nouvelle raie n'apparaît dans le spectre.

Ces résultats montrent que le n-Butanol reste massivement le même dans ces conditions avec ou sans lumière. La raie de faible intensité (vers 4 ppm) située entre les raies principales est toujours présente et est stable lors d'une exposition à la lumière comme lors d'un maintien à l'obscurité. Elle est due à une trace d'eau dans le D₂O (signal du ¹H provenant des molécules HOD résultant des échanges H₂O – D₂O).

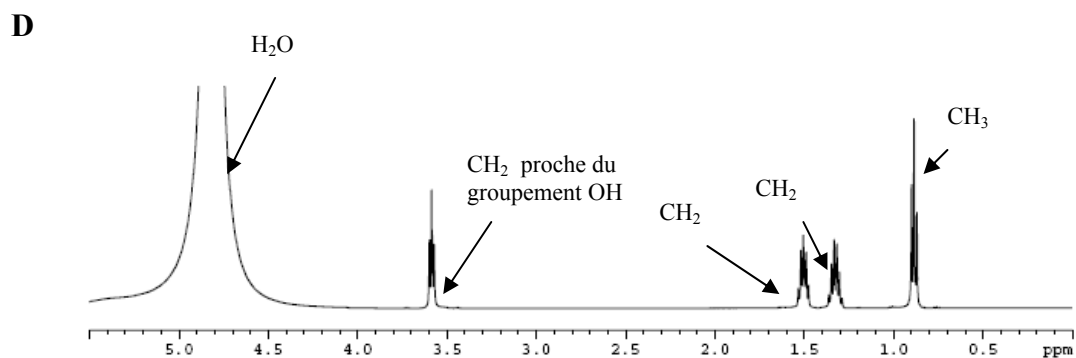
Dans les différents spectres représentant le n-Butanol en solutions pure ou saline, la raie principale est due aux protons de l'eau ; les signaux du n-Butanol se répartissent en protons du groupement CH₃ situés vers les champs forts (plus faible déplacement chimique) et ceux des groupements CH₂ vers les champs faibles (plus forts déplacements chimiques). Plus l'on s'éloigne de la fonction alcool, plus les déplacements chimiques des protons diminuent, très classiquement. Les protons des groupements OH s'échangent avec ceux de l'eau ce qui conduit à un signal unique.

Pour les solutions en eau pure, en comparant avec la solution fraîchement préparée, les rapports d'intensité des signaux restent inchangés pour les solutions vieilles trois mois que ce soit à la lumière ou à l'obscurité (spectres D, E et F). Pour les solutions à 34 g kg⁻¹ de sel, ce rapport reste également stable (spectres G, H et I). Il y a cependant une légère variation des déplacements chimiques dans les solutions salines avec le temps aussi bien à la lumière qu'à l'obscurité, probablement due à la présence de sel. La présence de charges (ions) dans le milieu intervient sur l'environnement électronique du noyau et modifie son déplacement chimique.

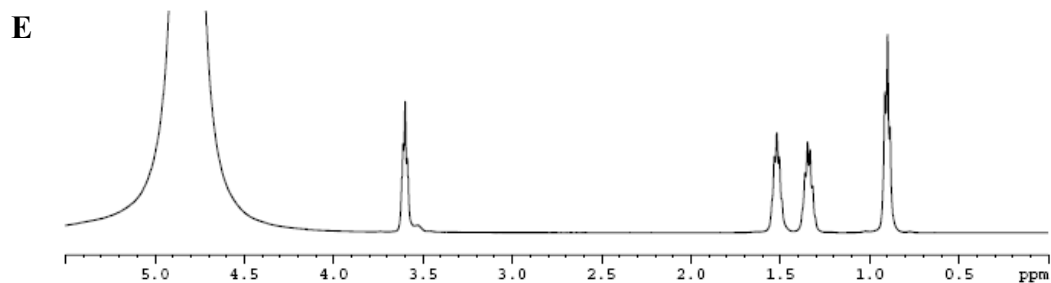
Ces résultats indiquent que la solution de n-Butanol n'a pas évolué au cours du vieillissement, que ce soit en présence de sel ou non et que la solution soit laissée à la lumière ou à l'obscurité.

Pour une durée inférieure ou égale à trois mois, le n-Butanol solubilisé en phase aqueuse, saline ou non, peut donc être considéré comme stable, aucun autre signal supplémentaire n'étant apparu sur les spectres.

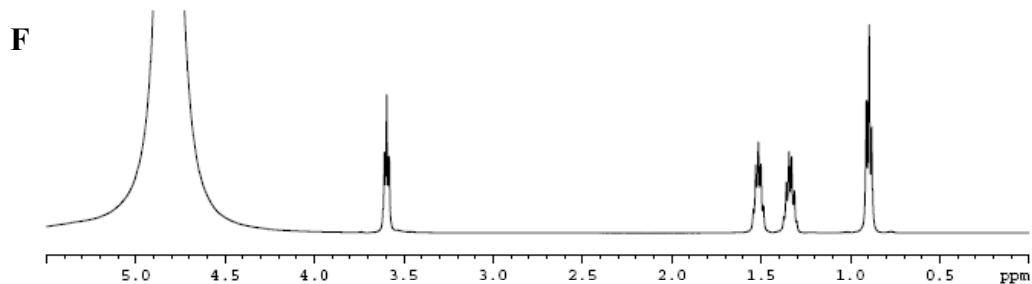
n-butanol en solution



n-butanol en solution - lumiere

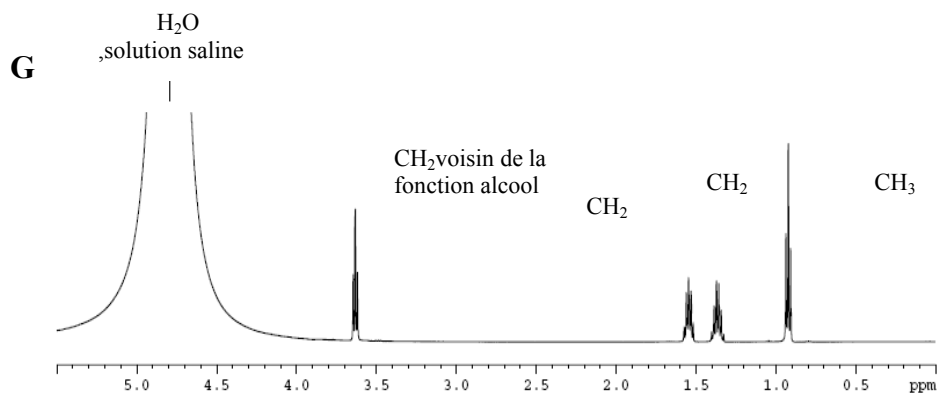


n-butanol en solution - obscurite

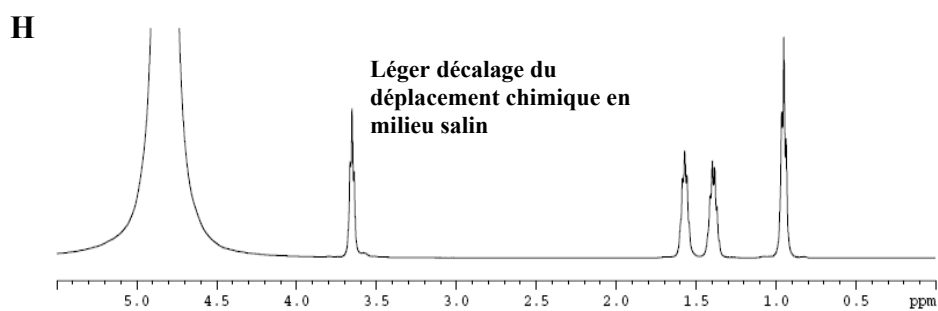


Figures V.11. Spectres RMN ¹H d'une solution de n-Butanol fraîche (**D**) et d'une solution de n-Butanol vieillie à la lumière (**E**) et à l'obscurité(**F**) à 0 g kg⁻¹ de salinité à 25°C. Déplacement chimique en ppm, intensités en unités arbitraires.

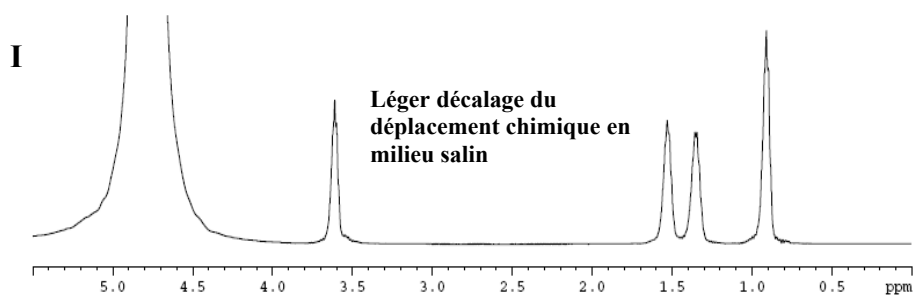
n-butanol en solution saline



n-butanol en solution saline - lumiere



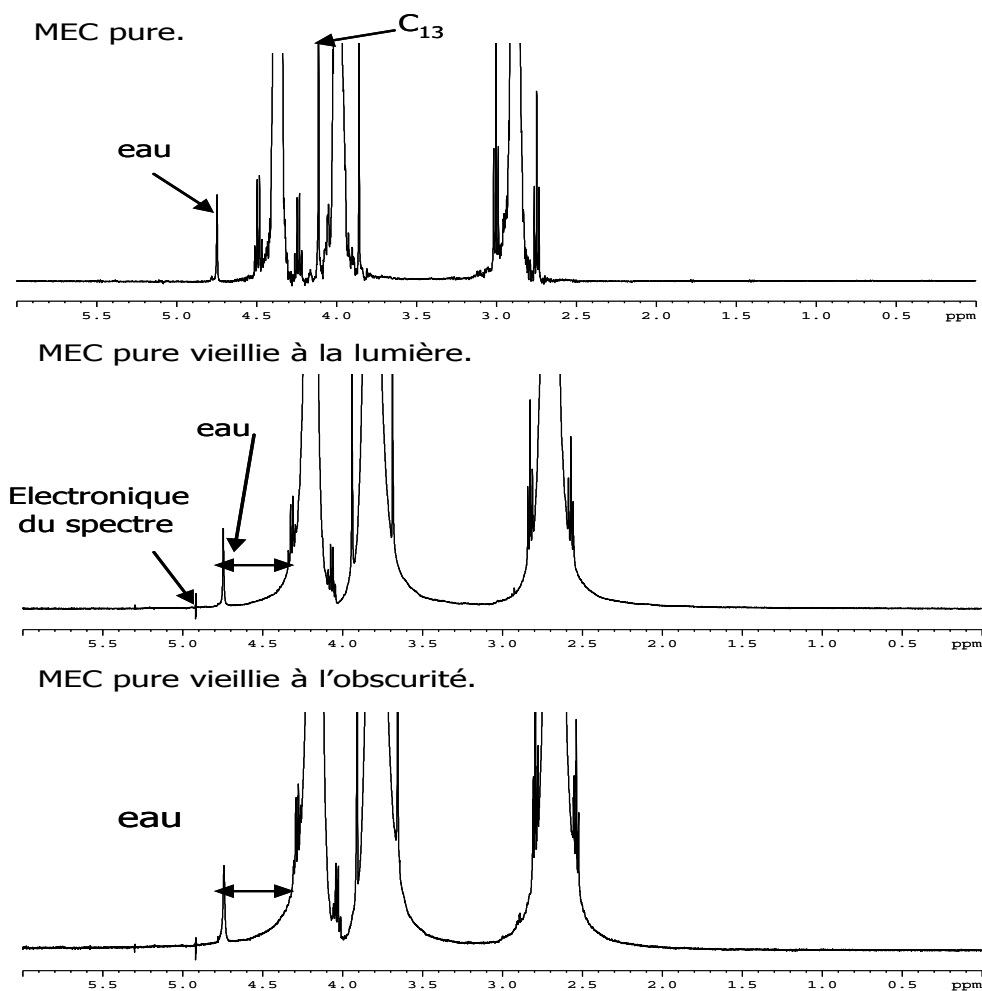
n-butanol en solution saline - obscurite



Figures V.12. Spectres RMN ¹H d'une solution saline de n-Butanol fraîche (**G**) et d'une solution de n-Butanol saline vieillie à la lumière(**H**) et à l'obscurité(**I**) à 34g kg⁻¹ de salinité à 25 °C. Déplacement chimique en ppm, intensités en unités arbitraires.

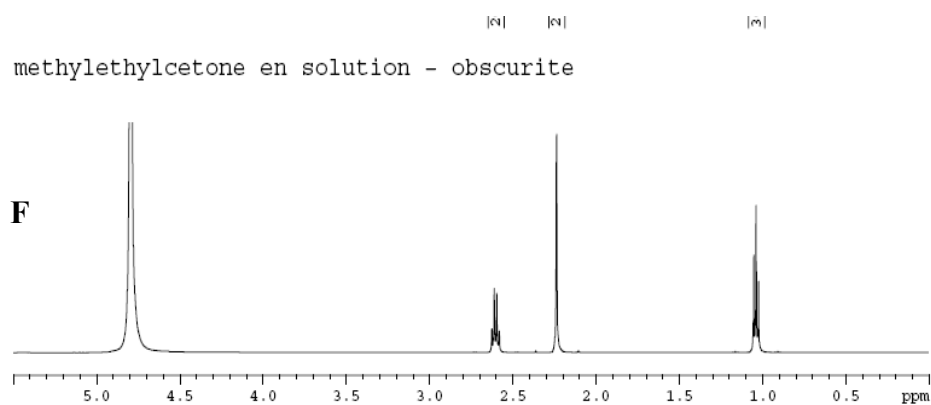
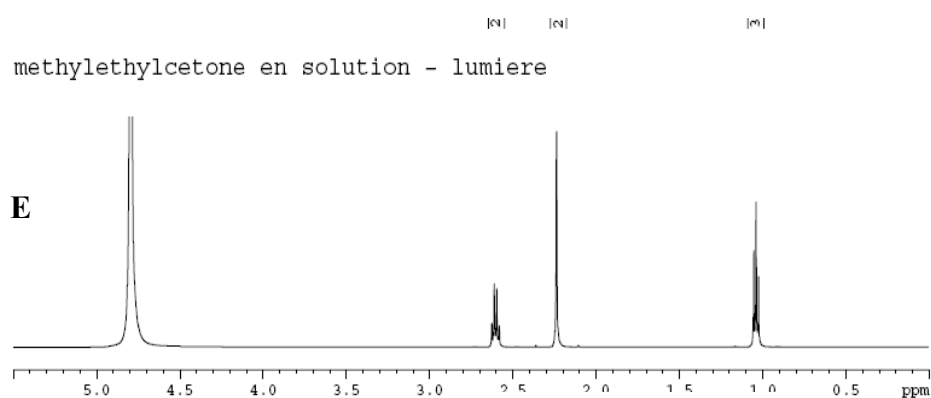
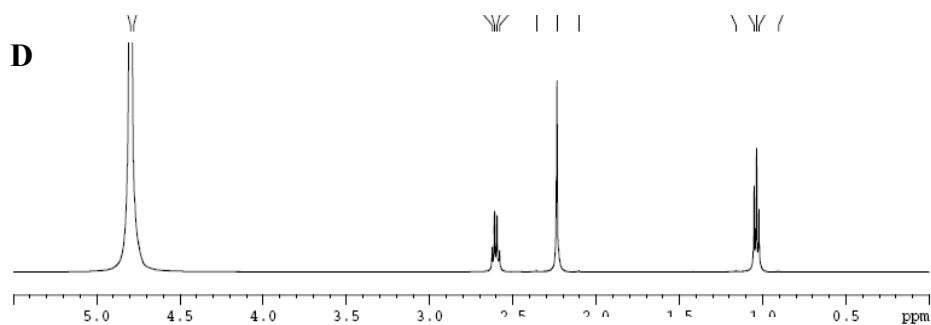
III.3.4. MEC.

Dans les spectres de la MEC pure les déplacements chimiques sont attribués comme suit : les protons portés par le carbone 4 - groupe CH_3 - sortent à 2,5 ppm, contre 4 ppm pour le groupement CH_2 (carbone 3) ; le groupement CH_3 du carbone 1 sort, quant à lui, à 3,7 ppm. Signalons en outre l'existence de raies satellites dues au ^{13}C . Comme le montrent les spectres de la figure V.13 la MEC ne contient pas d'impuretés significatives et ne semble pas évoluer au cours de l'expérience.



Figures V.13. Spectres RMN ^1H de la MEC pure fraîche(A) et de la MEC pure vieillie à la lumière(B) et à l'obscurité (C) à 25°C. Déplacement chimique en ppm, intensités en unités arbitraires.

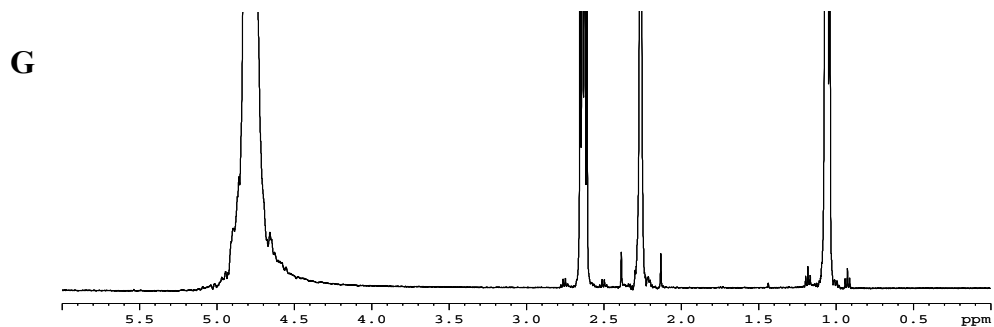
méthyléthylcétone en solution



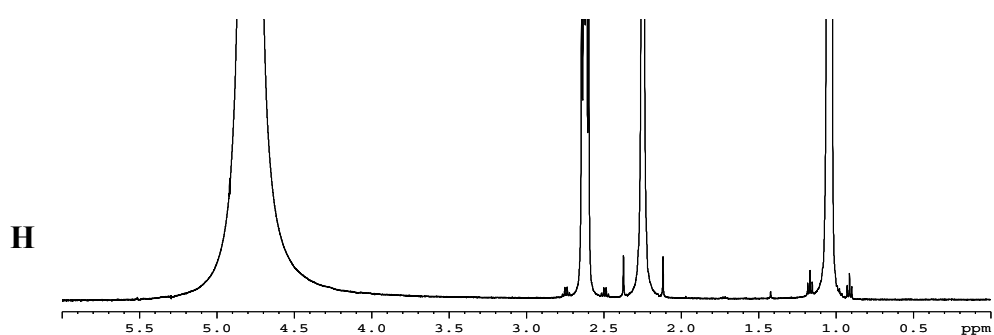
Figures V.14. Spectres RMN ^1H d'une solution de MEC fraîche (**D**) et d'une solution de MEC vieillie à la lumière (**E**) et à l'obscurité(**F**) à 0 g kg^{-1} de salinité à 25°C . Déplacement chimique en ppm, intensités en unités arbitraires.

méthyléthylcétone en solution saline

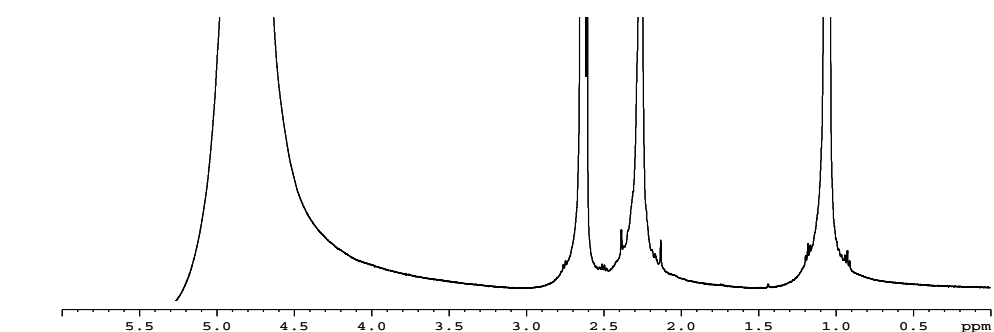
MEC dans l'eau salée.



MEC dans l'eau salée vieillie à la lumière.



MEC dans l'eau salée vieillie à l'obscurité.



Figures V.15. Spectres RMN ^1H d'une solution saline de MEC fraîche (**G**) et d'une solution de MEC saline vieillie à la lumière(**H**) et à l'obscurité(**I**) à 34 g kg^{-1} de salinité à $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Déplacement chimique en ppm, intensités en unités arbitraires.

Pour les solutions en eau pure, les rapports des aires sous les pics restent inchangés entre la solution fraîchement préparée et les solutions vieilles deux mois et demi à la lumière ainsi qu'à l'obscurité (figure V.14, spectres D, E et F). Pour les solutions salines à 34 g kg^{-1} , la même conclusion peut être tirée de la considération des spectres G, H et I de la figure V.15. Pour une durée inférieure ou égale à deux mois, la MEC solubilisée en phase aqueuse, saline ou non, semble pouvoir être considérée comme stable, aucun autre signal n'étant apparu sur les spectres.

III.4. Conclusion.

Au bout de trois mois de vieillissement qu'il s'agisse des produits purs ou en solutions salines saturées ou non, les molécules des produits chimiques étudiés (DMDS, MAM, MEC et n-Butanol) restent intègres dans les conditions du test. En termes de stabilité chimique des molécules en solution, il n'a pas été possible d'identifier de produit de dégradation, par vieillissement à l'obscurité ou même sous l'effet de la lumière pour la MEC et n-butanol. Il n'y a pas de processus de photo-oxydation pour ces deux derniers. Ces composés chimiques apparaissent comme des molécules stables au moins sur une période de trois mois dans nos conditions expérimentales.

IV. Masse volumique (« Densité »).

Dans cette partie, nous déterminerons la masse volumique de chacun des différents produits chimiques. Ceci nous permet par la suite classer les produits en produit flottant d'une part et coulant d'une autre part.

IV.1. Définition.

Par définition, la masse volumique est une grandeur physique qui caractérise la masse d'un matériau par unité de volume. La densité d'un composé est, pour les liquides, le rapport de la masse volumique de ce composé à celle de l'eau. Cependant le terme « densité » est souvent improprement utilisé pour « masse volumique », par contamination par l'anglais.

IV.2. Description de la méthode.

La masse volumique des différents produits chimiques a été déterminée, en fonction de la température, à partir de la mesure de sa densité par un densimètre PAAR DMA35 (figure V. 16). Le composé liquide est refroidi à l'étuve réfrigérante à 8 °C, puis chauffé progressivement dans un bain marie. Le produit est injecté à l'aide d'une seringue dans le densimètre. L'appareil affiche la densité et la température correspondantes.

Les résultats sont présentés pour le DMDS, le MAM, le n-Butanol et la MEC respectivement à l'aide des tableaux et les figures suivants.



Figure V.16. Densimètre PAAR DMA35.

IV.3. Résultats.

IV.3.1. DMDS.

T / °C	Masse volumique / g cm ⁻³		
	Eau pure	Eau de mer	DMDS
40	992	1017	1024
35	994	1019	1031
30	996	1021	1041
25	997	1023	1050
22	998	1024	1055
20	998	1024	1058
15	999	1025	1064
10	1000	1026	1068

Tableau V. 6. Masses volumiques du DMDS, de l'eau et de l'eau de mer (34 g kg⁻¹) en fonction de la température et calculées à partir de l'équation d'état internationale de l'eau de mer 1980 publiée par l'UNESCO (UNESCO, 1981)

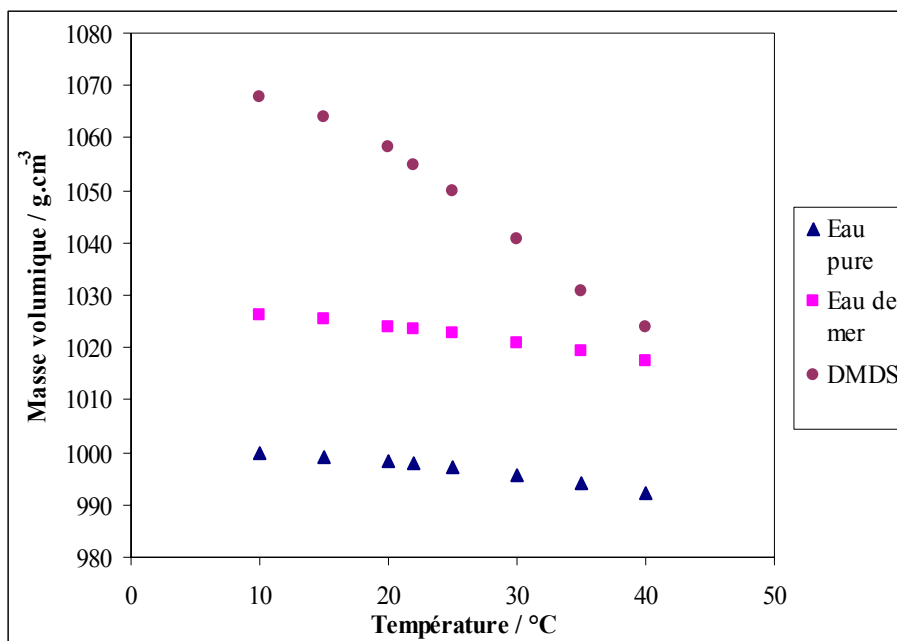


Figure V.17. Masse volumique du DMDS, de l'eau pure et de l'eau de mer (34 g kg⁻¹) en fonction de la température.

La masse volumique du DMDS est supérieure à celle de l'eau (eau pure et eau de mer à 34 g kg⁻¹) ce qui traduit sa tendance à couler en cas de déversement. Cependant, les masses volumiques du DMDS et de l'eau de mer tendent à se rapprocher progressivement lorsque que la température et/ou la salinité augmentent. Ainsi, en cas de déversement dans une zone où la température et la salinité sont suffisamment élevées, le DMDS pourrait être persistant à la surface de l'eau avant de couler, voire y rester et former une nappe.

IV.3.2. MAM.

T / °C	Masse volumique / g cm ⁻³		
	Eau pure	Eau de mer	MAM
40	992	1017	914
35	994	1019	919
30	996	1021	926
25	997	1023	936
22	998	1024	942
20	998	1024	944
15	999	1025	951
10	1000	1026	956

Tableau V. 7 : Masses volumiques du MAM, de l'eau et de l'eau de mer (34 g kg⁻¹) en fonction de la température et calculées à partir de l'équation d'état internationale de l'eau de mer 1980 publiée par l'UNESCO (UNESCO, 1981)

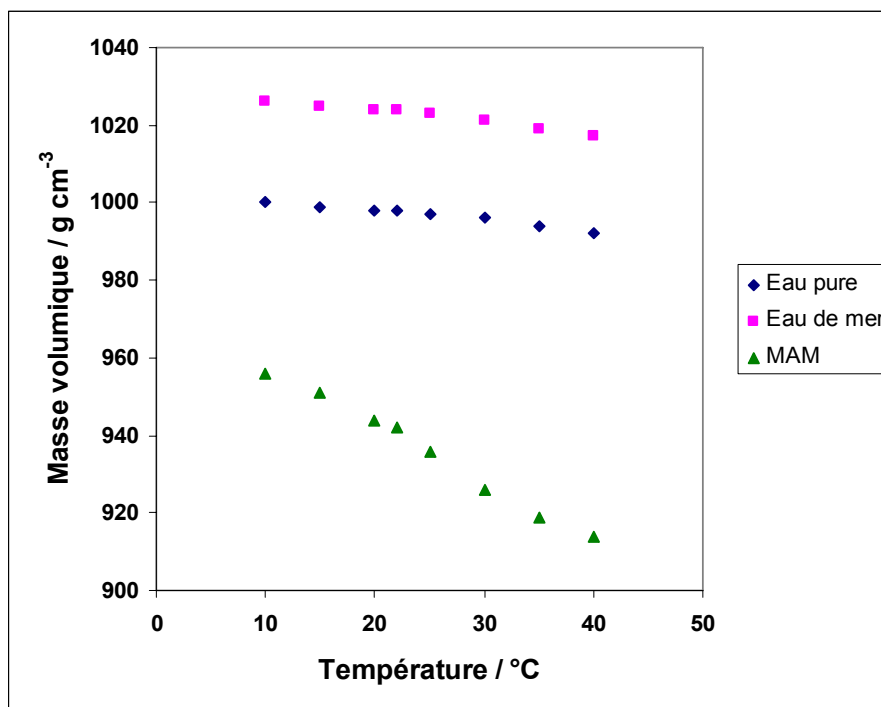


Figure V.18. Masses volumiques du MAM, de l'eau pure et de l'eau de mer (34 g kg⁻¹) en fonction de la température.

La masse volumique du MAM est nettement inférieure à celle de l'eau (eau pure et eau de mer à 34 g kg^{-1}), ce qui induit sa tendance à flotter en cas de déversement. De plus, l'augmentation de la température a pour conséquence d'augmenter la différence entre la masse volumique du MAM et celle de l'eau, impliquant une flottabilité d'autant plus importante. Ainsi, pour des zones où la température est supérieure à $10 \text{ }^\circ\text{C}$, le MAM sera systématiquement à la surface de l'eau, et ce résultat peut probablement être étendu aux températures comprises entre 0 et $10 \text{ }^\circ\text{C}$.

IV.3.3. n-Butanol.

T / $^\circ\text{C}$	Masse volumique / g cm^{-3}		
	Eau pure	Eau de mer	n-Butanol
40	992	1017	790
35	994	1019	794
30	996	1021	801
25	997	1023	804
22	998	1024	805
20	998	1024	811
15	999	1025	815
10	1000	1026	816

Tableau V.8. Masses volumiques du n-Butanol, de l'eau et de l'eau de mer (34 g kg^{-1}) en fonction de la température et calculées à partir de l'équation d'état internationale de l'eau de mer 1980 publiée par l'UNESCO (UNESCO, 1981).

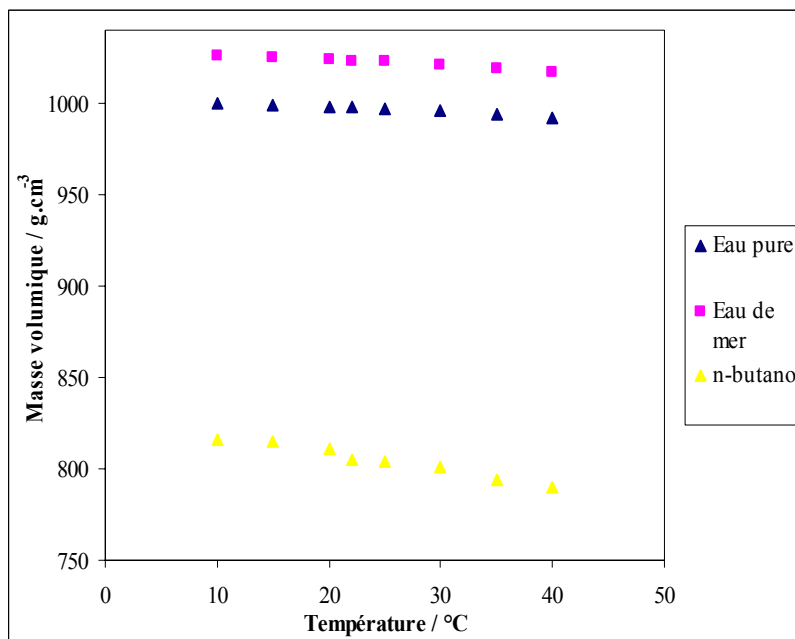


Figure V. 19: Masses volumiques du n-Butanol, de l'eau pure et de l'eau de mer (34 g kg^{-1}) en fonction de la température.

La masse volumique du n-Butanol est nettement inférieure à celle de l'eau (eau pure et eau de mer à 34 g kg^{-1}), ce qui induit sa tendance à flotter en cas de déversement. De plus, l'augmentation de la température a pour conséquence d'augmenter la différence entre la masse volumique du n-Butanol et celle de l'eau, impliquant une flottabilité d'autant plus importante. Ainsi, pour des zones où la température est supérieure à 10 °C , le n-Butanol sera systématiquement à la surface de l'eau, et ce résultat peut être étendu aux températures comprises entre 0 et 10 °C . Le n-Butanol sera persistant à la surface de l'eau et y formera une nappe, jusqu'à sa solubilisation.

IV.3.4. MEC.

T / °C	Masse volumique / g cm ³		
	Eau pure	Eau de mer	MEC
40	992	1017	789,84
35	994	1019	791,29
30	996	1021	794,57
25	997	1023	799,66
22	998	1024	802,24
20	998	1024	804,6
15	999	1025	807,32
10	1000	1026	813,8

Tableau V. 9: Masses volumiques du MEC, de l'eau et de l'eau de mer (34 g kg^{-1}) en fonction de la température et calculées à partir de l'équation d'état internationale de l'eau de mer 1980 publiée par l'UNESCO (UNESCO, 1981).

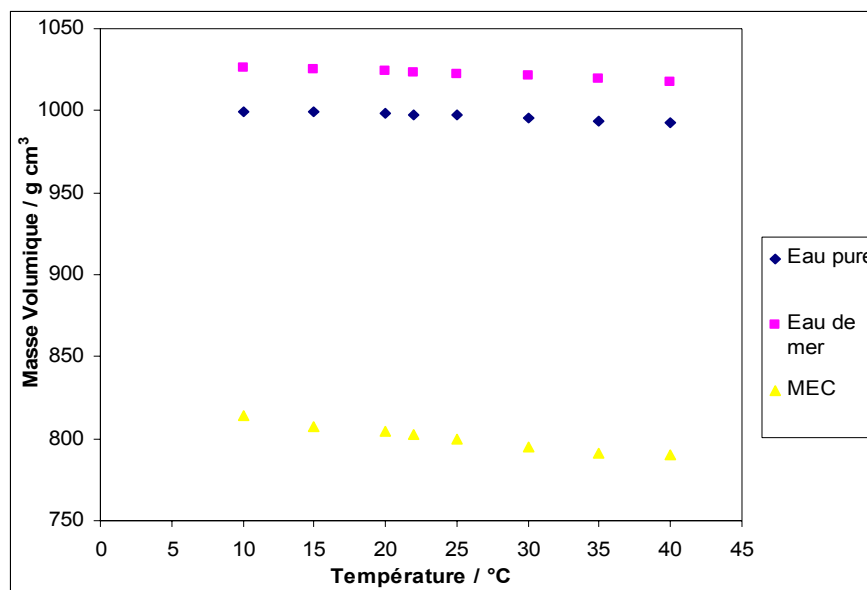


Figure V. 20: Masses volumiques de la MEC, de l'eau pure et de l'eau de mer (34 g kg^{-1}) en fonction de la température.

Comme pour le n-Butanol, la masse volumique du MEC est nettement inférieure à celle de l'eau (eau pure et eau de mer à 34 g kg^{-1}), ce qui induit sa tendance à flotter en cas de déversement. Nous remarquons aussi que l'augmentation de la température a pour conséquence d'augmenter la différence entre la masse volumique de la MEC et celle de l'eau, impliquant une flottabilité d'autant plus importante. Ainsi, pour des zones où la température est supérieure à $10 \text{ }^\circ\text{C}$, la MEC sera systématiquement à la surface de l'eau, et ce résultat peut être étendu aux températures comprises entre 0 et $10 \text{ }^\circ\text{C}$. La MEC persistera à la surface de l'eau et y formera une nappe, jusqu'à sa solubilisation.

IV.4. Conclusion.

Dans notre étude, nous avons été confrontés à deux types de produits chimiques. Un produit coulant, le DMDS, et des produits flottants comme le MAM, le n-Butanol et la MEC. Pour des températures allant de 10°C à $40 \text{ }^\circ\text{C}$ et même pour des températures plus élevées, la caractéristique de flottabilité des trois derniers produits chimiques reste maintenue et tend à être de plus en plus importante alors que le DMDS (produit coulant) aura tendance à flotter si la température s'élève au-delà de $40 \text{ }^\circ\text{C}$ environ. Par contre, ce dernier maintient sa caractéristique de coulage s'il se retrouve dans des conditions de températures inférieures à $10 \text{ }^\circ\text{C}$.

Conclusion générale

Le travail bibliographique effectué tout au long de la thèse et aussi, au laboratoire, en relation avec le projet CLARA II, a montré combien non seulement le nombre mais aussi la nature des données indispensables ou simplement utiles pour gérer des situations de crise consécutives à des accidents concernant les chimiquiers étaient dramatiquement insuffisantes. En effet, les données accessibles sur les différents supports ont été collectées à partir de différentes sources. Certaines sont très anciennes, déterminées à la température des laboratoires de l'époque, 16 ou 18 °C, ce ne sont pas forcément les moins fiables ; certaines proviennent de calculs effectués à partir de logiciels dont l'applicabilité à la molécule en question n'a pas été vérifiée ; de nombreuses erreurs, certaines détectables au coup d'œil (par leur ordre de grandeur, par exemple), d'autres provenant de la mauvaise lecture des sources (par exemple, point au lieu de virgule –ou réciproquement- apparaissant dans un va et vient mal maîtrisé entre les systèmes de notation numérique européen et anglo-saxon) montrent que la collecte de ces données n'a pas toujours été effectuée de façon critique.

Mais ce qui reste peut-être le plus préoccupant est l'absence quasi totale de données concernant certains aspects particuliers au type d'accident en question : par exemple l'influence de la température et de la salinité sur la densité (flottabilité), les propriétés de surface (étalement), les deux influençant la volatilité, et la stabilité chimique dans le temps. Il est incontestable à nos yeux que rien ne remplacera des déterminations expérimentales. Cependant, devant le très grand nombre de produits concernés, de paramètres à connaître pour maîtriser la situation et d'aspects spécifiques non prévus caractérisant certains accidents, la recherche de modèles permettant de pallier, au moins provisoirement, le manque de connaissances précises justifie parfaitement, même en dehors de toutes considérations économiques, la mise au point de modèles, avec comme exigence première leur réalisme.

Dans cette thèse, sur un nombre malheureusement réduit de composés organiques, mais de formules chimiques et de solubilités différentes, nous avons exploré en détail les propriétés de solubilité dans l'eau pure et à différentes salinités et leur variation avec la température. L'objectif était de tester des lois plus ou moins bien connues, l'une semi-empirique, celle de Setchenov, l'autre, celle de Van't Hoff, parfaitement fondées du point de vue thermodynamique, mais utilisable de façon commode seulement sous une forme approchée. La vérification de la validité de ces approximations nous a conduits à étudier aussi la solubilité de l'eau dans ces composés.

Les résultats sont encourageants.

S'il faut prendre en compte le fait que, d'un point de vue physico-chimique, la salinité moyenne de l'eau de mer (salinité qui est plus faible en estuaire) est faible, on constate que la loi de Setchenov s'applique aussi bien que dans les milieux très concentrés utilisés par exemple dans les processus d'extraction. Toujours à cause de sa faiblesse du point de vue physico-chimique, la salinité peut avoir des effets négligeables sur la solubilité (dans notre cas, le n-butanol), ou des effets plus marqués : tout dépend de la valeur de la constante de Setchenov et de son signe pour le composé considéré. On peut avoir des effets de *salting out*, ou de *salting in*, qui induisent des conduites d'intervention un peu différentes. Il serait donc utile de consigner dans une table de données liée à un logiciel d'aide à la décision la valeur exacte (déterminée expérimentalement) ou estimée de cette constante : nous suggérons de procéder par analogie en se fondant sur la nature des groupements chimiques caractérisant la molécule, et bien sûr sur sa formule globale.

Notre étude de l'influence de la température sur la solubilité dans la gamme des températures accessibles dans l'environnement montre que la faiblesse de cette gamme permet des simplifications de l'utilisation de la formule de Vant'Hoff (constance de l'enthalpie « de dissolution »). Notre étude étant circonscrite à des composés organiques, la souvent très faible solubilité de l'eau dans cette catégorie de produits permet d'autres simplifications, en particulier sur la valeur du coefficient d'activité de ces produits dans les phases organiques. Il en résulte une loi de variation de la solubilité dans l'eau très simple. Cependant cette loi fait intervenir le facteur « h_{2m} » que, pour l'instant nous n'avons pas de moyen d'estimer de façon approchée. Ce point doit faire l'objet d'une étude ultérieure, avec une difficulté du même type que pour la constante de Setchenov : ces grandeurs dépendent intimement de la formule chimique des composés, d'une grande variété dans le cadre qui nous occupe ici, et il n'est pas évident que l'on puisse faire dans ce cas une classification des produits aussi simple que celle que nous pensons pouvoir utiliser dans le cas de l'effet de la salinité.

Le deuxième aspect des étapes d'accidents de chimiquiers que nous avons traité relativement en détail est celui des étalements de nappes. Il y a deux aspects dans ces problèmes d'étalement : les aspects cinétiques et les aspects d'équilibre.

En mer, ces deux aspects peuvent d'interpénétrer : par exemple, une nappe « stable » peut se former après un étalement cinétique, se briser sous l'action du vent ou de la houle, se reformer ensuite au travers d'un épisode cinétique. Au laboratoire, nous avons seulement abordé les conditions de l'équilibre, qui sont l'état vers lequel va de toute façon tendre, au travers de tous ses avatars, une nappe en formation : son comportement dépendra de l'état vers lequel elle tend. Toujours par souci de simplicité et d'efficacité, nous n'avons traité que deux cas. Le premier, étudié par mesure de tensions superficielles et calcul du coefficient d'étalement est celui d'un liquide (produit organique) répandu sur un autre (eau pure ou salée), ce qui concerne directement les produits flottants et crée les conditions d'une évaporation marquée. Cependant, dans le cas du DMDS, produit coulant, comme révélé par l'étude sur la colonne d'essai, on constate la possibilité d'une couche de surface transitoire, ce qui s'explique bien par la valeur du coefficient d'étalement : énergétiquement, le DMDS a une forte tendance à l'étalement sur l'eau, mais lors de l'étalement, les forces capillaires entrent en compétition avec les forces de pesanteur qui finissent par l'emporter quand la masse répandue et l'épaisseur de la couche sont assez grandes. Ceci montre l'importance d'avoir des données de tensions interfaciales et superficielles ou de coefficient d'étalement, pour prévoir l'existence possible de couches de surface, partielles ou complètes, dans le cas de produits « coulants ».

Le second cas d'étalement abordé au laboratoire est celui au contact d'une surface de silice (modèle grossier de roche siliceuse nue). Le paramètre mesurable plus ou moins directement dans ce cas est un angle de contact, que nous avons déterminé pour une goutte de phase organique posée sur une plaque de verre et entourée d'eau. Résumées à grands traits, les données montrent que ces produits organiques mouillent mal la silice nue et de surface lisse, ce qui est cohérent, car la silice hydratée est hydrophile et les produits organiques essentiellement hydrophobes. Cela ne donne pas d'indication précise pour d'autres types de minéraux, sauf constitués majoritairement d'oxydes. Mais on apprend tout de même au travers de ces données que des surfaces hydrophobes seront mouillées préférentiellement. Ces valeurs d'angle sont donc intéressantes.

Les expériences d'évaporation ont été menées dans des conditions qui se voulaient proches des conditions de terrain.

Si la tension de vapeur est une excellente indication de la volatilité d'un produit chimique à une température donnée (mais aussi, sans d'autres d'erreurs à des températures voisines), la volatilisation à partir d'un mélange avec l'eau est difficile à prévoir et demande un diagramme de distillation pour être correctement évaluée. Les expériences menées dans cette étude montrent clairement que l'évaporation à partir d'un mélange eau-liquide organique, si elle est influencée par la position spatiale relative des deux phases (produit organique coulant en bas, produit organique flottant en haut), dépend fortement de l'interaction eau/produit : l'eau s'évapore beaucoup plus vite du mélange que d'un stock d'eau pure, alors qu'au contraire, l'évaporation du produit organique est ralentie par rapport l'évaporation à partir d'un stock de produit pur. Il est difficile de discuter ce genre de résultat à partir de la constante de Henry du produit, que l'on trouve parfois dans les tables de données, car elle ne concerne que les solutions diluées.

Les expériences sur la stabilité chimique des produits ont montré qu'elle était grande. C'est une question si spécifique qu'elles ne peuvent conduire à une généralisation.

La Colonne Expérimentale du *Cedre* a montré les informations utiles qu'elle pouvait fournir dans des conditions plus proches des conditions en mer que de celles du laboratoire *stricto sensu*, mais aussi des améliorations nécessaires à un usage plus systématique : pour le moins, les modes d'injection doivent être diversifiés pour surmonter les difficultés d'obtention des gouttes destinées à l'étude des cinétiques de dissolution pendant les trajets qu'elles suivent dans la colonne et le traitement numérique des images doit être informatisé pour gagner en temps et en économie de travail.

Finalement, le travail que nous avons effectué nous semble clarifier en partie le rôle de certains paramètres souvent négligés dans la gestion des catastrophes. Le plus inhabituel est la tension superficielle et/ou interfaciale qui joue un rôle primordial dans la formation et l'évolution des nappes. Deux autres paramètres appelés à avoir une influence de plus en plus importante à cause du tracé des nouvelles voies maritimes offertes aux chimiquiers est celui de la température et de la salinité : la température n'est pas la même en mer de Chine qu'en Alaska, ce qui peut sérieusement affecter le comportement des nappes et les processus de solubilisation ; de même, mais sans doute dans une moindre mesure, un accident d'estuaire ou de lac ne sera pas affecté de la même manière par la salinité qu'un accident de pleine mer.

Mais des différences de comportement seront accentuées si les deux facteurs se combinent, faible salinité et eau froide à un endroit, forte salinité et eau chaude à un autre. La prise en compte de ces facteurs dans les logiciels d'aide à la décision ne peut se faire que progressivement. En effet, si nous avons montré qu'il y a un espoir de pouvoir modéliser ces deux derniers effets avec un nombre réduit de données, ce n'est pas encore possible pour les données de coefficients d'étalement. Des collectes de données expérimentales sont de toute façon absolument nécessaires et nous ne considérons les modèles que comme un pis-aller utile seulement en l'absence d'études plus complètes.

Annexes

Annexe A. Détermination du coefficient d'erreur.

La répétabilité de la mesure a été testée systématiquement à chaque concentration et à chaque température. Le tableau ci-dessous illustre la technique utilisée.

Exemple

Les valeurs des aires de pics en fonction des concentrations d'une solution de DMDS à 25 °C à 0 g Kg⁻¹ permettant de déterminer le coefficient d'erreur sur un point de la courbe sont données dans le tableau 1 et représentées sur la figure 1.

Tableau 1. Aires de pics en fonction des différentes concentrations à 25 °C, à 0 g Kg⁻¹ de salinité.

Concentration / g Kg ⁻¹	Aire des pics
0,000	0
0,401	4132178
1,020	10348785
1,401	14000801
1,803	18170895
2,280	22933170
3,110	22900079
4,012	22939054
6,011	22944657

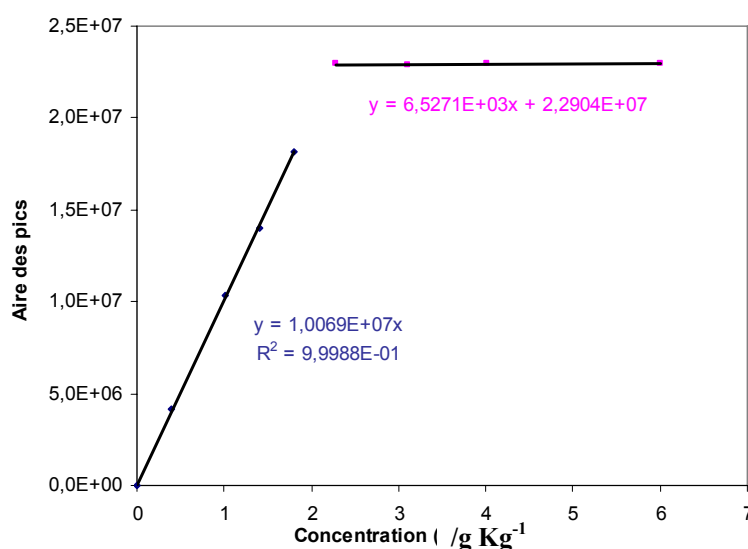


Figure 1. Courbe d'étalonnage et limite de solubilité du DMDS à 25 °C, à 0 g Kg⁻¹ de salinité.

Les valeurs de répétabilité sur un point (0,401 g Kg⁻¹) de la courbe déterminant la concentration de la solution sont données dans le tableau 2.

Tableau 2. Répétabilité sur un point de la courbe à 25 °C, à 0 g L⁻¹ de salinité.

Concentration / g Kg ⁻¹	Aire des pics
0,401	4132178
0,401	4136589
0,401	4145740
0,401	4146877
0,401	4060369
0,401	4155749

Moyenne = 4129583,67

Ecart-type = 34903,2563

Coefficient d'erreur = (Ecart-type/Moyenne) * 100
= 0,85 %

Ces résultats (erreur de variation) permettent d'estimer le coefficient d'erreur et de représenter les résultats de solubilité sous la forme de $(x \pm \Delta x)$.

Annexe B. Calcul du débit optimal d'injection

La détermination du taux optimal d'injection est une méthode qui permet d'éviter les possibilités d'interaction entre les gouttelettes lors de leur injection. Nous avons établi le débit d'injection du DMDS en tenant compte de la limite de solubilité. Il est déterminé par observation des gouttes obtenues pour chaque débit. Pour avoir une valeur correcte du débit, donnée qui intervient dans l'analyse des images de gouttes, nous devons procéder à l'étalonnage des quantités délivrées par la pompe. Pour cela, à l'aide d'une éprouvette, nous mesurons le temps nécessaire à la pompe pour délivrer un volume donné, ce qui nous permet d'obtenir le débit réel et d'établir une droite d'un débit réel en fonction du débit affiché. Les résultats obtenus pour le DMDS sont représentés sur le tableau et dans la figure ci-dessous. Les débits donnés ci-dessous sont la moyenne de trois mesures.

Tableau 3. Débit d'injection affiché et réel du DMDS.

Débit Affiché / mL min ⁻¹	Débit Réel / mL min ⁻¹
0	0
10	8,66
15	14,5495495
20	19,04

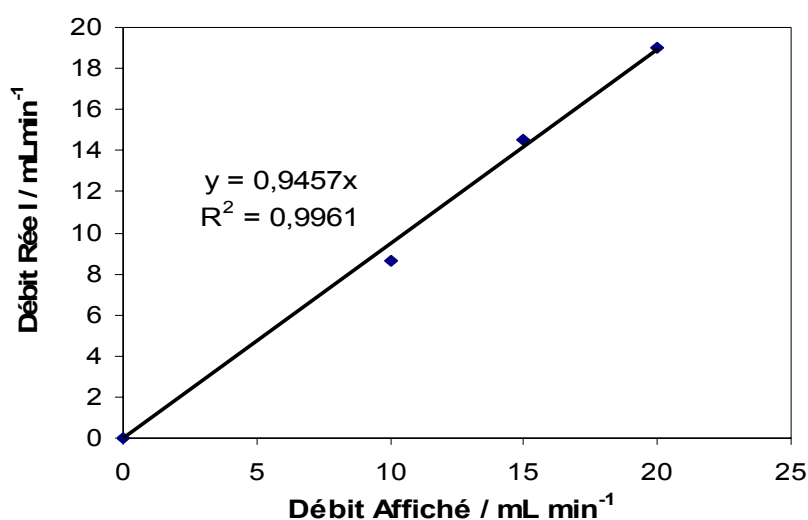


Figure 3. Détermination du débit optimal d'injection.

Annexe C. Dispositif expérimental de la colonne expérimentale du *Cedre*.

Nous avons représenté un petit schéma expliquant :

- l'écoulement de la goutte le long de la colonne expérimentale.
- la position de la caméra face au hublot et à la goutte.
- le champ visuel de la caméra.
- l'emplacement de la lumière face à la colonne.

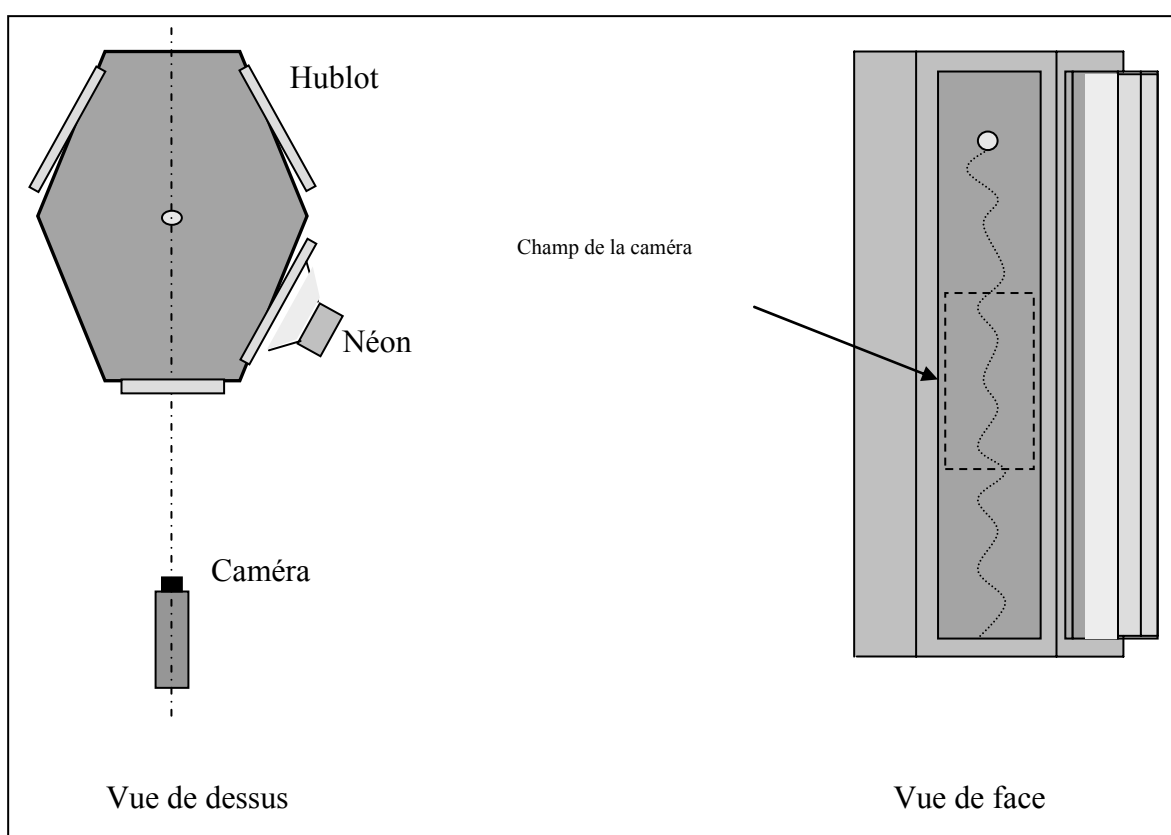


Figure 4. Ecoulement de la goutte le long de la colonne et positionnement de la caméra.

Annexe D. Description du test de Shapiro-Wilk.

Il existe de nombreuses méthodes pour vérifier si une série de données présente les caractéristiques d'une loi normale. La méthode développée par Shapiro-Wilk est dans bien des cas, la plus puissante, en particulier lorsque l'échantillon provient d'une distribution asymétrique. Cette méthode implique l'emploi de tables, actuellement calculées pour une taille d'échantillon comprise entre 5 et 50. ($5 \leq n \leq 50$).

La première étape de ce test consiste à classer les valeurs expérimentales dans l'ordre croissant.

$$y_1 \leq y_2 \leq \dots \leq y_{n-1} \leq y_n$$

La moyenne de cette série de mesures est calculée en utilisant la formule suivante :

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{i=n} y_i$$

Le nombre T_n est défini par l'équation suivante :

$$T_n = \sum_{i=1}^{i=n} (y_i - \bar{y})^2$$

Les différences suivantes doivent être calculées :

$$d_1 = y_n - y_1$$

$$d_2 = y_{n-1} - y_2$$

$$d_i = y_{n-(i-1)} - y_i$$

Le nombre W est défini par :

$$W = \frac{\left(\sum_{j=1}^{j=p} a_j d_j \right)^2}{T_n}, \text{ où } a_j \text{ sont les coefficients donnés par une table (Tableau 4).}$$

La valeur W est alors comparée à une valeur critique W_{crit} lue dans la table de Shapiro-Wilk (Tableau 5).

Si $W > W_{\text{crit}}$ l'hypothèse de normalité de la série de mesure est acceptée au risque choisi.

Si $W < W_{\text{crit}}$ l'hypothèse de normalité de la série de mesure est alors rejetée.

Dans cette étude, toutes les hypothèses ont été vérifiées avec un seuil de 99%.

Tableau 4. La Table des coefficients a_j

n	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
J										
1	07071	0.7071	0.6872	0.6646	0.6431	0.6233	0.6052	0.5888	0.5739	
2		0.0000	0.1677	0.2413	0.2806	0.3031	0.3164	0.3244	0.3291	
3				0.0000	0.0875	0.1401	0.1743	0.1976	0.2141	
4						0.0000	0.0561	0.0947	0.1224	
5								0.0000	0.0399	
n	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
J										
1	0.5601	0.5475	0.5359	0.5251	0.5150	0.5056	0.4963	0.4886	0.4808	0.4734
2	0.3315	0.3325	0.3325	0.3318	0.3306	0.3290	0.3273	0.3253	0.3232	0.3211
3	0.2260	0.2347	0.2412	0.2460	0.2495	0.2521	0.2540	0.2553	0.2561	0.2565
4	0.1429	0.1586	0.1707	0.1802	0.1878	0.1939	0.1988	0.2027	0.2059	0.2085
5	0.0695	0.0922	0.1099	0.1240	0.1353	0.1447	0.1524	0.1587	0.1641	0.1686
6	0.0000	0.0303	0.0539	0.0727	0.0880	0.1005	0.1109	0.1197	0.1271	0.1334
7			0.0000	0.0240	0.0433	0.0593	0.0725	0.0837	0.0932	0.1013
8					0.0000	0.0196	0.0359	0.0496	0.0612	0.0711
9							0.0000	0.0163	0.0303	0.0422
10									0.0000	0.0140
n	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
J										
1	0.4643	0.4590	0.4542	0.4493	0.4450	0.4407	0.4366	0.4328	0.4291	0.4254
2	0.3185	0.3156	0.3126	0.3098	0.3069	0.3043	0.3018	0.2992	0.2968	0.2944
3	0.2578	0.2571	0.2563	0.2554	0.2543	0.2533	0.2522	0.2510	0.2499	0.2487
4	0.2119	0.2131	0.2139	0.2145	0.2148	0.2151	0.2152	0.2151	0.2150	0.2148
5	0.1736	0.1764	0.1787	0.1807	0.1822	0.1836	0.1848	0.1857	0.1064	0.1870
6	0.1399	0.1443	0.1480	0.1512	0.1539	0.1563	0.1584	0.1601	0.1616	0.1630
7	0.1092	0.1150	0.1201	0.1245	0.1283	0.1316	0.1346	0.1372	0.1395	0.1415
8	0.0804	0.0878	0.0941	0.0997	0.1046	0.1089	0.1128	0.1162	0.1192	0.1219
9	0.0530	0.0618	0.0696	0.0764	0.0823	0.0876	0.0923	0.0965	0.1002	0.1036
10	0.0263	0.0368	0.0459	0.0539	0.0610	0.0672	0.0728	0.0778	0.0822	0.0862
11	0.0000	0.0122	0.0228	0.0321	0.0403	0.0476	0.0540	0.0598	0.0650	0.0697
12			0.0000	0.0107	0.0200	0.0284	0.0358	0.0424	0.0483	0.0537
13					0.0000	0.0094	0.0178	0.0253	0.0320	0.0381
14							0.0000	0.0084	0.0159	0.0227
15									0.0000	0.0076

Les valeurs en jaune sont celles prises en compte dans notre étude.

Tableau 5. Table des valeurs limites de W (test de Shapiro et Wilk)

pour les risques $\alpha = 5 \%$ et 1%
(Biometrika 1965)

n	Risque 5 %	Risque 1 %
	$W_{0,05}$	$W_{0,01}$
5	0,762	0,686
6	0,788	0,713
7	0,803	0,730
8	0,818	0,749
9	0,829	0,764
10	0,842	0,781
11	0,850	0,792
12	0,859	0,805
13	0,866	0,814
14	0,874	0,825
15	0,881	0,835
16	0,887	0,844
17	0,892	0,851
18	0,897	0,858
19	0,901	0,863
20	0,905	0,868
21	0,908	0,873
22	0,911	0,878
23	0,914	0,881
24	0,916	0,884
25	0,918	0,888
26	0,920	0,891
27	0,923	0,894
28	0,924	0,896
29	0,926	0,898
30	0,927	0,900
31	0,929	0,902
32	0,930	0,904
33	0,931	0,906
34	0,933	0,908
35	0,934	0,910
36	0,935	0,912
37	0,936	0,914
38	0,938	0,916
39	0,939	0,917
40	0,940	0,919
41	0,941	0,920
42	0,942	0,922
43	0,943	0,923
44	0,944	0,924
45	0,945	0,926
46	0,945	0,927
47	0,946	0,928
48	0,947	0,929
49	0,947	0,929
50	0,947	0,930

Les valeurs encadrées en jaune représentent le W_{crit} mentionné dans notre cas.

Exemple d'application de l'étude statistique du test de Shapiro Wilk sur les gouttes de DMDS

Etude statistique	test de Shapiro-Wilk sur les surfaces	apparentes
Rgt par ordre croissant		
y1	4,6166E-05	
y2	4,6472E-05	
y3	4,6543E-05	
y4	4,689E-05	
y5	4,6904E-05	
y6	4,6951E-05	
y7	4,703E-05	
y8	4,7169E-05	
y9	4,7249E-05	
y10	4,7761E-05	
moyenne (y barre)		
	4,6914E-05	
calcul de Tn		
	1,8028E-12	
calcul de W		
	0,97265846	
Wcrit pour risque =5% et n=10		
	0,781	
Wcrit pour risque =1% et n=10		
	0,842	
Donc: Surface apparente suit une loi normale:		
	erreur:1%	
Calcul des dj		
d1	1,59503E-06	
d2	7,77466E-07	
d3	6,25512E-07	
d4	1,40065E-07	
d5	4,72646E-08	
Table des aj pour n=10		
a1	0,5739	
a2	0,3291	
a3	0,2141	
a4	0,1224	
a5	0,0399	

Etude statistique	test de Shapiro-Wilk sur les diametre droite gauche
Rgt par ordre croissant	
y1	0,00765018
y2	0,0076607
y3	0,00771313
y4	0,00772226
y5	0,00775811
y6	0,00777581
y7	0,00778566
y8	0,00783983
y9	0,00786361
y10	0,00787972
moyenne (y barre)	
	0,0077649
calcul de Tn	
	5,7654E-08
calcul de W	
	0,95057151
Wcrit pour risque =5% et n=10	
	0,781
Wcrit pour risque =1% et n=10	
	0,842
Donc: Diametre droite-gauche suit une loi normale:	
	erreur:1%
Calcul des dj	
d1	0,000229544
d2	0,00020291
d3	0,000126694
d4	6,33956E-05
d5	1,77024E-05
Table des aj pour n=10	
a1	0,5739
a2	0,3291
a3	0,2141
a4	0,1224
a5	0,0399

Etude statistique	test de Shapiro-Wilk sur les diametre haut bas
Rgt par ordre croissant	
y1	0,00752607
y2	0,00760214
y3	0,00761185
y4	0,00767655
y5	0,00768171
y6	0,00773915
y7	0,00774519
y8	0,0077466
y9	0,00781071
y10	0,00781782
moyenne (y barre)	
	0,00769578
calcul de Tn	
	8,0192E-08
calcul de W	
	0,94732759
Wcrit pour risque =5% et n=10	
	0,781
Wcrit pour risque =1% et n=10	
	0,842
Donc: Sdiamètre haut bas suit une loi normale:	
	erreur:1%
Calcul des dj	
d1	0,000291752
d2	0,000208575
d3	0,000134754
d4	6,86403E-05
d5	5,74353E-05
Table des aj pour n=10	
a1	0,5739
a2	0,3291
a3	0,2141
a4	0,1224
a5	0,0399

Annexe E. Calculs appliqués sur les gouttes injectées dans la colonne

Afin de définir la cinétique de solubilisation du produit chimique (DMDS) le long de la colonne d'eau, nous avons procédé à différents calculs à partir des gouttes injectées en haut et en bas de la colonne d'eau pour chaque débit d'injection. Nous avons calculé les axes des gouttes (droite-gauche et haut-bas), leurs surfaces et leur volume final. La différence des volumes obtenus en haut et en bas de la colonne et leur temps de parcours donneront par la suite la cinétique de solubilisation du produit chimique le long de la colonne d'eau.

Nous allons donner dans cette annexe un exemple de calcul (axes, surfaces et volume) pour un débit donné et pour une seule position de la caméra (en haut ou en bas).

Dans ce cas, nous avons choisi un débit d'injection à $8,63 \text{ mL min}^{-1}$ et une position de la caméra se trouvant en haut de la colonne.

Les axes des gouttes

Nous avons calculé une moyenne d'axes pour chaque goutte injectée. Il existe deux différents axes pour chaque goutte : l'axe gauche droite et l'axe haut bas. Sur 15 axes étudiés, nous avons supprimé les 5 valeurs qui s'écartaient des autres et gardé les 10 valeurs restantes.

Recapitulatif:	
N° de goutte	diametre droite gauche
1	0,007775808
2	0,007650177
3	0,007879721
4	0,007758105
5	0,007785656
6	0,007863612
7	0,00772226
8	0,007660702
9	0,007839827
10	0,007713134
Moyenne	0,0077649
eccart type	8,00377E-05
n: nombre echantillon	10

Recapitulatif:	
N° de goutte	diametre haut bas
1	0,007681711
2	0,007739147
3	0,007526069
4	0,007746602
5	0,007810713
6	0,007602137
7	0,007611848
8	0,007817821
9	0,007676554
10	0,007745194
Moyenne	0,00769578
eccart type	9,43938E-05
n: nombre echantillon	10

Calcul des surfaces apparentes

A partir des axes calculés, nous avons calculé les surfaces des gouttes.

Recapitulatif:	
N° de goutte	surface apparante
1	4,68898E-05
2	4,64717E-05
3	4,65434E-05
4	4,71689E-05
5	4,77613E-05
6	4,69513E-05
7	4,61662E-05
8	4,70299E-05
9	4,72491E-05
10	4,6904E-05
Moyenne	4,69136E-05
eccart type	4,47561E-07
n: nombre echantillon	10

Calcul du volume final

Le volume a été calculé de deux manières : à partir de la surface des gouttes, d'une part et à partir de la vitesse de descente de la goutte le long d'une distance (x) de la colonne d'eau pour un temps (t). Les valeurs des deux volumes calculés de manière différente nous permettent de comparer les résultats obtenus et d'estimer le coefficient d'erreur sur la cinétique de solubilisation.

	0,2696875
Volume de goutte (mL)	0,2696875
Volume de goutte (L)	0,000269688
Volume de goutte (m3)	2,69688E-07
diamètre equivalent (m)	0,008015933

Volume calculé à l'aide de l'aquisition vidéo	
Volume (m3)	2,42953E-07
Volume (L)	0,000242953

Calcul de l'incertitude sur le volume en m3 pour une erreur de 0,01%:	8,65E-09
Calcul de l'incertitude sur le volume en L pour une erreur de 0,01%:	8,65424E-06

Calcul de l'incertitude sur le volume en m3 pour une erreur de 0,05%:	2,14E-10
Calcul de l'incertitude sur le volume en L pour une erreur de 0,05%:	2,14368E-07

Quelques données

Nous avons de plus relevé quelques données sur le produit chimique étudié (DMDS), lors de l'étude de la cinétique de solubilisation sur la colonne d'eau : la masse volumique de l'eau de mer utilisée pour remplir la colonne (ρ), la vitesse d'écoulement des gouttes, la viscosité du produit chimique (μ), sa tension superficielle (σ), son débit d'injection, le nombre de goutte en 1 minute, le volume moyen d'une goutte.

ρ_{H_2O} (kg.m ⁻³)	1,023
Vitesse écoulement (m.s ⁻¹)	0,086767896
μ (m Pa s ⁻¹)	6,20E-01
σ (m N m ⁻¹)	33,63

Debit (mL.min ⁻¹)	8,63
Nombre de gouttes en 1min	32
Volume moyen d'1 goutte (mL)	0,2696875

Références bibliographiques

Armateurs de France, (2010). Le transport maritime. Consultable sur le site :

<http://www.armateursdefrance.org>

Anwar-ul-Haq K.A., Salma B., Siddiqi S., (2006). "Concentration and temperature dependence of surface parameters of some aqueous salt solutions". *Colloids and Surfaces A* **272** : 105–110.

Arkema, (2005). Fiche de données sécurité (FDS) : DMDS Evolution. FDS N° 03090, 4 : 8.

Arkema, (2006). Fiche réglementation transport marchandises dangereuses : Disulfure de diméthyl (FRT, N° 5372) : 2.

Arkema, (2007). Fiche de données sécurité (FDS) : Méthacrylate de méthyle stabilisé. FDS N° 001197-001, 1.0 : 11.

Aveyard R., Heselden R., (1975). "Salting-out of Alkanols". *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions* **71** : 312-321.

Banerjee S., (1984). "Solubility of organic mixtures in water". *Environmental Science and Technology* **18** (8) : 587–591.

Barone S. B., Turnipseed A. A., Gierczak, Ravishanka A. R., (1994). "Quantum Yields of H²S and CH₃S(²S) from the Photolysis of simple Organosulfur Compounds at 193, 222, and 248 nm". *J. Phys. Chem.* **98** : 11969-11977.

Bartell F.E., Zuidema H.H., (1936). "Interfacial tension of mercury in contact with organic liquids". *Journal of the American Chemical Society* **58** : 1449–1454.

Bevan C., (2001). "Monohydric alcohols-C1 to C6, butan-1-ol". *Patty's toxicology*, 5 ème édition, 6 : 409-413.

Bonn Agreement, (1994). "European classification system, Bonn Agreement" . In *Counter-Pollution Manual, Bonn Agreement*. Londres, chap. 25.

Bonn Agreement, (2000). Counter Pollution Manual, Chapter 25. European Classification System. Consultable sur le site : <http://www.bonnagreement.org/>

Bonnard N., M.T., Brondeau, Falcy M., Jargot D., Schneider O., Serre P., (2006). Butan-1-ol. Fiche toxicologique établie par les services techniques et médicaux de l'INRS.

Brennecke J. F., Anthony J. L., Maginn E. J., (2001). "Solution Thermodynamics of Imidazolium-Based Ionic Liquids and Water". *The Journal of Physical Chemistry B* **105** (44) : 10942–10949.

Budavaris (ed.), (2001). "The Merck Index. An Encyclopaedia of chemicals, drugs and biologicals". Whitehouse station, NJ: Merck and Co., Inc., 13^{ème} édition : 261.

1-Butanol, (2006). Fiche n° 17. In: Base de données Cheminfo du CCOHS. Consultable sur le site <http://www.ccohs.ca>.

Butler J.A.V., Thomson, D.W., (1933). "The behaviour of electrolytes in mixed solvents. Part V.- The free energy of lithium chloride in water-alcohol mixtures and the salting-out of alcohol". *Proceedings of The Royal Society A*. **129** : 86-94.

Butt H., Graf K., Kappl M., (2003). *Physics and Chemistry of Interfaces*, Wiley-VCH Verlag GmbH and Co., Weinheim, Chapter 1.

Canongia Lopes J.N., Cordeiro T.C., Esperança J.M.S.S., Guedes H.J.R. , Huq S., Rebelo L.P.N., Seddon K.R., (2005). "Deviations from Ideality in Mixtures of Two Ionic Liquids Containing a Common Ion". *The Journal of Physical Chemistry B* **109** : 3519.

Catalan L., Liang, V., Jia Ch. (2006). "Comparison of various detection limit estimates for volatile sulphur compounds by gas chromatography with pulsed flame photometric detection". *Journal of Chromatography A*. **1136** : 89-98.

CCOHS (Canada's National Occupational Health and Safety Resource), (2006). Base de données Cheminfo.

Consultable sur le site <http://www.ccohs.ca>.

Cedre, (2007). Diméthylsulfure, Guide Chimique. Centre de Documentation, de Recherche et d'Expérimentations sur les Pollutions Accidentelles des eaux (Cedre).

Cedre, (2008). Méthyléthylcétone, Guide Chimique. Centre de Documentation, de Recherche et d'Expérimentations sur les Pollutions Accidentelles des eaux (Cedre).

CEPPOL, (2001). "Statistique sur le trafic maritime en Manche". CEPPOL, Commission d'études pratiques de lutte antipollution. Marine Nationale.

CEPPOL, (2002). "Statistique sur le trafic maritime en Manche". CEPPOL, Commission d'études pratiques de lutte antipollution. Marine Nationale.

Chauvel A., Lefebvre G., Castex L., (1985). "Procédés de pétrochimie: caractéristiques techniques et économiques" Tome : 2. Editions TECHNIP.

Chemical Thermodynamics Lab (2005). Experiment 1 Mutual Solubility of Liquids in a Binary Two-Phase System.

Consultable sur le site <http://www.tdasch@rit.edu>

Chimedit. (2006). *Guide de la chimie internationale 2006 et des sciences de la vie*. Paris : CHIMEDIT 2006, 1168p.

CHRIS (Chemical Hazards Response Information System), (2009). Fiche de sécurité sur la méthyléthylcétone.

Consultable sur le site <http://www.chrismanual.com/findform.idc>.

Conway B.E., Desnoyers, J.E., Smith, A.C., (1964). "On the hydration of simple ions and polyions". *Philosophical Transactions of the Royal Society. (London) A* **256** : 389-437.

Copin-Montégut G., (2002). "Propriétés physiques de l'eau de mer". *Techniques de l'ingénieur*. Dossier K 170. Edition TI Sciences et Techniques.

Covarrubias-Cervantes M., Bongard S., Champion D., Voilley A., (2005). "Temperature effect on solubility of aroma compounds in various aqueous solutions". *LWT-Food Science and Technology* **38** : 371-378.

CSST (Commission de la Santé et de la Sécurité au Travail), (2009). Informations de la banque de données du Service du répertoire toxicologique sur la Méthyléthylcétone. Consultable sur le site : <http://www.reptox.csst.qc.ca/>

Danmoto Y., Fujiwara A., Hishida K., Maeda M., (2004). "Bubble deformation and flow structure measured by double shadow images and PIV/LIF". *Experiments in fluids* **36** : 157-65.

Davies J. T., Rideal E. K., (1963). "Relations between surface tensions and interfacial tension". *Interfacial Phenomena*, Academic Press : 30.

De Gennes P. G., (1988). "Motions of polymers near a solid surface". In *Liquids at interfaces*. Charvolin J., Joanny J. F., Zinn-Justin J. Ed., Les Houches : 311.

De Santis R., Marrelli L., Muscetta P.N., (1976a). « Liquid-liquid equilibria in water-aliphatic alcohol systems in the presence of sodium chloride ». *Chemical Engineering Journal* **11** : 207-214.

De Santis R., Marrelli L., Muscetta P.N., (1976). « Influence of Temperature on the Liquid-Liquid Equilibrium of the Water-n-Butyl Alcohol-Sodium Chloride System ». *Journal of Chemical and Engineering Data* **21** : 324-327.

Diméthylsulfure (2007). "Ce qu'il faut savoir sur le Diméthyl disulfure". *Guide d'Intervention Chimique*. Centre de Documentation, de Recherche et d'Expérimentations sur les Pollutions Accidentelles des Eaux (Cedre)

Diméthylsulfure (2007). Fabrication du Diméthyl disulfure. Arkema.

Consultable sur le site <http://www.patentstorm.us/>

DIPPR. (Design Institute for Physical Property Data) project. [CD-ROM], (2006) Edited by T.E. Daubert and R.P. Danner. Centre de Documentation, de Recherche et d'Expérimentations sur les Pollutions Accidentelles des Eaux (*Cedre*)

Dupré A., (1869). "Théorie mécanique de la chaleur". Gauthier-Villars, Paris.

Dzyuba S.V., Bartsch R.A., (2002). "Influence of Structural Variations in 1-Alkyl(aralkyl)-3-methylimidazolium Hexafluorophosphates and Bis(trifluoromethyl-sulfonyl)imides on Physical Properties of the Ionic Liquids". *PhysChemPhys* **3** : 161.

ECB (European Chemical Bureau), (2009). Consultable sur le site :<http://ecb.jrc.ec.europa.eu/>
Ellingsen K., Risso F., (2001). "On the rise of an ellipsoidal bubble in water: oscillatory paths and liquid-induced velocity". *Journal of Fluid Mechanics* **440** : 235-68.

Erbil H.Y., (1997). Handbook of Surface and Colloid Chemistry, K.S. Birdi (Ed.), CRC Press, LCC, New York, Chapter 9.

FDS, (2006). Fiche de données de sécurité des produits chimiques. ARKEMA. Centre de Documentation, de Recherche et d'Expérimentations sur les Pollutions Accidentelles des Eaux (*Cedre*)

GESAMP (Group of Experts on Scientific Aspects of Marine Environmental Protection), (1969). "The Atmospheric Input of Chemicals to the Ocean. Background and context for the working group." Working Group 38.

GESAMP (Group of Experts on Scientific Aspects of Marine Environmental Protection), (1982). "The evaluation of the hazards of harmful substances carried by ships". Reports & studies n°17, Londres.

GESAMP, (1989). "The Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection. The evaluation of the hazards of harmful substances carried by ships : revision of GESAMP". In Reports & Studies n°35, Londres.

Giovannacci D., (2002). "Contribution à l'étude des échanges à l'interface bulle liquide, issue d'un éjecteur venturi horizontal, en vue du traitement des poussières". Thèse, Université Denis Diderot-Paris 7 : 188.

Girin M., Mamaca E., (2010). "Pollutions chimiques accidentelles du transport maritime". éditions Quae Ifremer Brest : 25.

Givens R. S., Matuszewski B., Athey P. S., Stoner M. R., (1990). "Photochemistry of Phosphate Esters: An efficient Method for the generation of electrophiles". *Journal of the American Chemical Society* **112** : 6016-6021.

Görgény M., Dewulf J., Van Langenhove H., Héberger K., (2006). "Aqueous Salting-Out Effect of Inorganic Cations and Anions on Non-Electrolytes". *Chemosphere* **65** : 802-810.

Grant D.J.W., Mehdizadeh M., Chow A.H.L., Fairbrother J.E., (1984). "Nonlinear Van't Hoff solubility temperature plots and pharmaceutical interpretation" *International Journal of Pharmaceutics* **18** : 25-38.

Grignard V., (1937). *Traité de chimie organique*, V. Paris, Masson : 681-682.

Gross P.M., (1933). "The "salting out" of non-electrolytes from aqueous solutions". *Chemical. Reviews* 320 XIII (1) : 91-101.

Grover P.K., Ryall, R.L., (2005). "Critical appraisal of salting-out and its implications for chemical and biological sciences". *Chemical. Reviews* **105** : 1-10.

Handbook of Chemistry and Physics, (2009-2010). 90 ème édition. D.R. Lide Ed., CRC Press, Boca Raton, Floride.

Harris K.R., Woolf L.A., Kanakubo M., (2005). "Temperature and Pressure Dependence of the Viscosity of the Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate". *Journal of Chemical and Engineering Data* **50** : 1777.

HASREP, (2007). Report on task 1 : monitoring of the flow of chemicals transported by sea in bulk and in package form (Prepared by: AMRIE). In Response to harmful substances spilled at sea.

Hefter, G. (2003). "Liquid-liquid solubilities" in "The experimental determination of solubilities". Hefter, G. and Tompkins, R.P.T., (eds.) Wiley, Chichester : 237-256.

Hertz H., (1882). "Über die Verdunstung der Flüssigkeiten, insbesondere des Quecksilbers, im luftleeren Raume. *Annual Review of Physical Chemistry* **17** : 77–200.

HNS, (2008). Convention HNS, ASSEMBLÉE 13ème session Point 24 de l'ordre du jour, Fonds international d'indemnisation de 1992 pour les dommages dus à la pollution par les hydrocarbures.

HSDB (Hazardous Substances Data Bank), (2005). Consultable sur le site : <http://toxnet.nlm.nih.gov/>

HSDB (Hazardous Substances Data Bank), (2009). Consultable sur le site : <http://toxnet.nlm.nih.gov>

Huddleston J.G., Willauer H.D., Swatloski R.P., Visser A.E., Rogers R.D., (1998). "Room Temperature Ionic Liquids as Novel Media for 'Clean' Liquid-Liquid Extraction". *Chemical Communications* : 1765 .

Hurley M. D., Wallington T. J., Laursen L., Javadi, M. S., Nielsen O. J. , Yamanaka T., Kawasaki M., (2009). "Atmospheric Chemistry of n-butanol: Kinetics, Mechanisms, and Products of Cl atom and OH radical initiated oxidation in the presence and absence of NO_x". *The Journal of Physical Chemistry* **113** : 7011-7020.

ICSC (International Chemical Safety Cards), (2009). Fiche de données de sécurité sur la méthyléthylcétone. Consultable sur le site : <http://www.cdc.gov/niosh/>

INRS, (2003). Fiche pratique de sécurité: Les appareils respiratoires ED 98.

INRS, (2003). Fiche toxicologique n° 14, Butanone. Paris : INRS : 4.

INRS, (2008). Fiche toxicologique n° 62. Consultable sur le site : <http://www.inrs.fr/>

IUCLID dataset – 1-Butanol, (2000). European commission. European chemicals bureau. Consultable sur le site <http://ecb.jrc.it>.

Kadoura J., Chauvet A., Torreilles E., Masse J., (1993). "Importance pour l'identification du lorazépam de l'étude thermoanalytique et spectrale de son produit de dégradation la 6-chloro-4-(O-chlorophényl)2-formyl quinazoline. Spectral and thermoanalytical study of the degradation product (6-chloro-4-(O-chlorophenyl)2-formyl quinazoline) of lorazepam, and its importance in the identification of lorazepam". *Thermochimica Acta* **216** : 177-190.

Karas L., Piel W.J., (2004). "Ethers". *Encyclopedia of chemical technology. Jhon Wiley and sons, inc.*

Kim K., Ju, D., Joo, S. (2005). "The evaluation of recovery rate associated with the use of thermal desorption systems for the analysis of atmospheric reduced sulphur compounds (RSC) using GC/PFPD method". *Talanta* **67** : 955-959.

Kirk-Othmer – Encyclopedia of chemical technology, vol. 4, 4 ème edition. "Butyl alcohols": 691-700, John Wiley, New York

Knudsen M., (1915). "Die maximale verdampfungsgeschwindigkeit des quecksilbers". *Annals of Physics* **47** : 697-708.

Kwok D.Y., Neumann A.W., (1999). "Contact angle measurement and contact angle interpretation". *Advances in Colloid and Interface Science* **81** : 167-249.

Lam C.N.C., Ko L.H.Y., Yu L.M.Y., Ng A., Li D., Hair M.L., Neumann A.W., (2001). "Dynamic Cycling Contact Angle Measurements: Study of Advancing and Receding Contact Angles". *Journal of Colloid and Interface Science* **243** (1) : 208-218.

Le Dévéhat, C., (2000). "Déversements accidentels de produits chimiques transportés par voie maritime". Rapport de stage IHIE-Ouest ; Angers. (Cedre).

Le Goff G., Marchand, M. (1998). "Observation of a palm kernel oil spillage in the English Channel". *Proceedings of the 15th Technical Seminar on Chemical Spills* : 75-82. Edmonton (Canada).

Lee B.B., Pogaku R., Chan E.S., (2008). "A critical review: surface and interfacial tension measurement by the drop weight method". *Chemical Engineering Communications*. **195** : 889–924.

Lewis R.J., (2001). "Hawley's condensed chemical dictionary". 14ème édition, New York, John Wiley and Sons : 173 .

Li D., Neumann A.W., (1992). "Contact angles on hydrophobic solid surfaces and their interpretation". *Journal of Colloid and Interface Science* **148** :190–200.

Li D., Neumann A.W., (1992). "Equation of state of interfacial tensions of solid-liquid systems". *Advances in Colloid and Interface Science* **39** : 299.

Li Z., Tang Y., Liu Y., Li Y., (1995). "Salting effect in partially miscible systems of n-butanol-water and butanone-water. 1. Determination and correlation of liquid-liquid equilibrium data". *Fluid Phase Equilibria* **103** : 143-153.

Long F.A., McDevit, W.F., 1952. "Activity coefficients of nonelectrolyte solutes in aqueous salt solutions". *Chemical Reviews* **51** : 119-169.

Lotfi A., (1993). "Molekuldynamische simulationen an fluiden: phasengleichgewicht und verdampfung", Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur der Fakultät für Maschinenbau der Ruhr-Universität, Bochum, Allemagne.

Mamaca E., Girin M., Le Floch S., el Zir R., (2009). "Review of chemical spills at sea and lessons learnt". *In Proceeding of the INTERSPILL conference*, Marseille, France, mai 2009.

- Marchand M., Kantin R., (1997). "Contaminants chimiques en milieux aquatiques". *OCEANIS* **23-4** : 661-665.
- MARPOL, (2007). MARPOL Annex II 2007. The Practical Implications of Regulation 4.1.3. Compliance Systems, INC.
- Masutani Y., (2002). "RFB-Representation of Volumetric Data: Application in visualisation and segmentation". *Proceedings of the 5th international conference of Medical Image Computing and Computer Assisted Intervention (MICCAI)* : 300-307. Tokyo (Japan).
- Mc Kelvey R., Robertson I., Whitehead P., (1980). "Effect of non-petroleum oil spills on wintering birds near Vancouver". *Marine Pollution Bulletin* **11** (6) : 169-171.
- Méar AM., (1997). "Mécanismes d'adsorption du carbofuran sur la silice : Influence de la structure, des cinétiques et de la solubilité". Thèse, Université de Bretagne Occidentale, Brest.
- Methyl methacrylate (2002). Risk assessment report; European Commission; European Chemicals Bureau ; vol. 22, 1st priority list. Consultable sur le site : <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/>.
- Mudge S., Goodchild, Wheeler I., (1995). "Vegetable oil spills on salt marshes". *Chemistry and Ecology* **10** : 127-135.
- Mudge S., Salgado M., East A., (1993). "Preliminary investigations into sunflower oil contamination following the wreck of the M.V.". *Marine Pollution Bulletin* **26** : 40-44.
- Mukerjee P., Chan, C.C., (2002). "Effects of high salt concentrations on the micellization of octyl glucoside: salting-out of monomers and electrolyte effects on the micelle-water interfacial tension". *Langmuir* **18** : 5375-5381.
- n-Butanol, (1999). Fiche IPCS, ICSC n° 0111. Consultable sur le site : <http://www.cdc.gov/niosh/>

n-Butyl alcohol, (2005). Base de données HSDB (Hazardous Substances Data Bank).

Consultable sur le site : <http://toxnet.nlm.nih.gov/>

Nirmalakhandan N.N., Speece R.E., (1988). "Prediction of aqueous solubility of organic chemicals based on molecular structure". *Environmental Science and Technology* **22** : 328-338.

NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration), (2007). Fiche d'informations sur la méthyléthylcétone. Consultable sur le site :

<http://www.cameochemical.noaa.gov/chemical/1105>. (site à accès réservé)

Noubigh A., Abderrabba, M., Provost, E., (2007). "Temperature and salt addition effects on the solubility of some phenolic compounds in water". *The Journal of Chemical Thermodynamics* **39** : 297-303.

Noubigh A., Cherif M., Provost E., Abderrabba M., (2008). "Solubility of some phenolic compounds in aqueous alkali metal nitrate solutions from (293.15 to 318.15) K". *The Journal of Chemical Thermodynamics* **40** : 1612-1616.

NRC (National Research Council), (1985). "Oil in the sea: inputs, fates and effects". *Steering Committee for the Petroleum In the Marine Environment Update*, (Etats-Unis) ed. *National Academy*.

Ochiai N., Takino M., Daishima S., Cardin D. (2001). "Analysis of volatile sulphur compounds in breath by gas chromatography-mass spectrometry using three-stage cryogenic trapping preconcentration system". *Journal of Chromatography B*. **762** (9) : 67-75.

Padday J.F., Uffindell N.D., (1968). "The calculation of cohesive and adhesive energies". *The Journal of Physical Chemistry* **72** : 1407.

Page Ch. A., Bonner J.S., Sumner P.L., Autenrieth R.L., (2000). "Solubility of petroleum hydrocarbons in oil/water systems". *Marine Chemistry* **70** : 79-87.

Perron G., Joly, D., Desnoyers, J.E., Avédikian, L., Morel, J.-P., (1978). "Thermodynamics of the salting effect; free energies, enthalpies, entropies, heat capacities, and volumes of the ternary systems electrolyte-alcohol-water at 25°C". *Canadian Journal of Chemistry* **56** : 552-559.

Pocheau A., (2010). "Interfacial growth phenomena" *Lectures on Nonlinear Phenomena (Volume 3)*, J.A. Sepulchre, F. Bouchet, J.L. Beaumont et B. Audoly (Ed.) : 1-95.

Prigogine I., Defay, R., translated by Everett, D.H., (1969). "Chemical Thermodynamics". Longmans, London.

Princen H.M., Mason S.G., (1965). "Shape of a fluid drop at a fluid-liquid interface II. Theory for three-phase systems". *Journal of Colloid Science* **20** : 246-266.

Privat M., (2009). "Effects of salinity and temperature coupling on solid/liquid equilibria : Thermodynamics bases". *Comptes Rendus : Chimie* **12** : 565-576.

Queimada A.J., Marrucho I.M., Stenby E.H., Coutinho J.A.P., (2004). "Generalized relation between surface tension and viscosity: a study on pure and mixed n-alkanes". *Fluid Phase Equilibria* **222–223** : 161–168.

Sadiki M., Quentel F., Elléouet C., Olier R., Privat M., (2006). "Adsorption and Wetting Mechanisms at the Surface of Aqueous Hydrocarbon solutions as a Possible Source of Atmospheric Pollution" , *Revue de l'Institut Français du Pétrole* **61** : 661.

Sandler S.I., (2006). Chemical, biochemical, and engineering thermodynamics. 4 ème édition, Wiley, NewYork : 268-399.

Schrage R.W., (1953). "A Theoretical Study of Interface Mass Transfer", Columbia University Press, New York.

Setchenov J., (1889). "Ueber die Konstitution der Salzlösungen auf Grund ihres Verhaltens zu Kohlensäure". *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **4** : 117-125.

- Seddon K.R., Stark A., Torres M.J., (2002). "Viscosity and Density of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Ionic Liquids". *ACS Symposium Series* **819** : 34.
- Shapiro SS., Wilk MB.,(1965)." An analysis of variance test for normality (complete samples)". *Biometrika* **52** : 591-611.
- Shaw D.G., Maczynski, A., (2006)." IUPAC-NIST solubility data series. 81. Hydrocarbons with water and seawater-Revised and updated. Part 12. C5-C26 hydrocarbons with seawater". *The Journal. of Physical. Chemistry Reference Data* **35** : 785-857.
- Sherman L.A., Barak P., (2000). "Solubility and Dissolution Kinetics of Dolomite in Ca–Mg–HCO₃/CO₃ Solutions at 258C and 0.1 MPa Carbon DioxideSoil". *Soil Science Society of America Journal* **64** :1959.
- Siegelman I., Sorum C.H., (1960). "Phase equilibrium relationships in the binary system methyl ethyl ketone-water". *Canadian Journal of Chemistry* **38** : 2015-2023.
- Simon M., Smith SA., Bart HJ., (2003)."The drop population balance model -Estimation of breakage and coalescence". *Chemical Engineering and Technology* **26** : 745-50.
- Singh S.K., Kundu A., Kishore N., (2004). "Interactions of some amino acids and glycine peptides with aqueous sodium dodecyl sulfate and cetyltrimethylammonium bromide at T=298.15 K: a volumetric approach". *The Journal of Chemical Thermodynamics* **36** : 7–16.
- Soto A., Arce A., Khoshkbarchi M.K., (2004). "Thermodynamics of Diglycine and Triglycine in Aqueous NaCl Solutions: Apparent Molar Volume, Isentropic Compressibility, and Refractive Index". *Journal of Solution Chemistry* : **33** : 1–21.
- Sri Krishan Yadav G., Chakrapani, G.J., (2006). "Dissolution kinetics of rock-water interactions and its implications". *Current Science* **90** : 932-937.
- Sullivan D. E., (1979). "Van des Waals model of adsorption". *Physical Review B.* **20** : 3991-4000.

Techniques de l'ingénieur, (2010). "Étalement d'un liquide sur une surface solide".
Consultable sur le site :
<http://www.techniques-ingenieur.fr>

Titah-Benbouzid H., Le Floch S, Olier R., (2009). "Operational device and procedure to test the initial dissolution rate of chemicals after ship accidents: The *Cedre* Experimental Column", *The Open Environmental Pollution and Toxicology Journal* **1** (1) : 1-10.

Tokuda H., Hayamiizu K., Ishii K., Susan M.A.B.H., Watanabe M., (2004). "Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 1. Variation of Anionic Species". *The Journal of Physical Chemistry B* **108** : 16593-16600.

Treiner C., (1981). "Some regularities in the behavior of salting constants for polar molecules in aqueous electrolyte solutions". *Canadian Journal of Chemistry* **59** : 2518-2526.

Troncoso J., Cerdeirina C.A., Sanmamed Y.A., Romani L., Rebelo L.P.N., (2006). "Thermodynamic Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids: Densities, Heat Capacities, and Enthalpies of Fusion of [bmim][PF₆] and [bmim][NTf₂]". *Journal of Chemical and Engineering Data* **51** : 1856-1859.

UNESCO, (1981). "Tenth report of the joint panel on oceanographic tables and standards".
Unesco technical papers in Marine Sciences **36** : 36.

Van Oss C.J., Chaudhury M.K., Good R.J., (1988). "Interfacial Lifshitz-Van der Waals and polar interactions in macroscopic systems". *Chemical Reviews* **88** : 927-941.

Voigt W., (2001). "Solubility equilibria in multicomponent oceanic salt systems from t = 0 to 200 °C. Model parameterization and databases". *Pure and Applied Chemistry* **73** (5) : 831–844.

Welton T., (1999). "Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis".
Chemical Reviews **99** : 2070 .

Whyte DS., Davidson MR., Carnie S., Rudman MJ., (2000). "Calculation of droplet deformation at intermediate Reynolds number using a volume of fluid technique". *ANZIAM Journal* **42E** : C1520-53.

Wilkes J.S., (2004). "Properties of Ionic Liquid Solvents for Catalysis". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **214** :11-17.

Wu Y., Zinchenko AZ., Davis RH. (2002). "Ellipsoidal model for deformable drops and application to non-Newtonian emulsion flow". *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **102** : 281-98.

Yaws C.L., (1999). "Chemical properties handbook: physical, thermodynamic, environmental, transport, safety, and health related properties for organic and inorganic chemicals." MC Graw-Hill New York : 779.

Young T., (1805). "An Essay on the Cohesion of Fluids". *Philosophical Transactions on the Royal Society A*, London, **95** : 6.

Zisman W. A. (1964). "Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution in Contact angle, wettability and adhesion". Fowkes, F.M. Ed. American Chemical Society, Washington, DC. *Advances in Chemistry Series* **43** : 1-51.

Résumé.

Cette étude a été menée en collaboration entre une équipe universitaire UBO, un organisme de recherche appliqué à la gestion de pollutions chimiques accidentelles liées au transport maritime (*Cedre*) et d'entreprises industrielles. La collecte de données physico-chimiques sur quatre produits est organisée autour d'une double démarche : identification des facteurs encore non pris en compte dans les protocoles de gestion d'accidents et mise au clair des grandes lois régissant des phénomènes déjà identifiés comme importants. Ainsi peuvent être présentées en toute limpidité des équations raisonnables mais simples, utilisables dans des logiciels d'aide à la décision. Dans ce cadre sont traitées les limites de solubilité, avec l'influence de la salinité et de la température. Cet ouvrage contient donc une collection de données (solubilités, tensions superficielles et interfaciales, masses volumiques, stabilité chimique, vitesses d'évaporation), mais surtout met en évidence l'importance des tensions interfaciales dans la gestion des étalements et contribue à clarifier l'influence de la salinité et de la température sur les solubilités dans les conditions marines.

Mots-clefs : Solubilité, température, salinité, étalement, tension superficielle, DMDS, MAM, MEC, n-butanol.

Abstract.

This collaborative study was carried out by an academic team within UBO and a research institution devoted to the management of accidental chemical pollutions at sea issued from shipping and industrial activities (*Cedre*). Our collection of physico-chemical data relative to four compounds was aimed at both identifying factors still not considered in accident management procedures and clarifying the fundamental laws that rule phenomena already identified as important. This method allowed us to clearly present some relevant, though simple, equations liable to be used in decision-making softwares. Within this framework, this study dealt with solubility limits and the impact by salinity and temperature. In addition to containing numerous data about solubility, tensions at surface and interface, densities, chemical stability, evaporation rates, this thesis work highlights the key role played by tensions at interfaces in the management of developed layers and contributes to elucidate the impact of salinity and temperature upon solubility values in marine environments.

Key-words: Solubility, temperature, salinity, spreading, surface tension, DMDS, MAM, MEK, n-butanol