

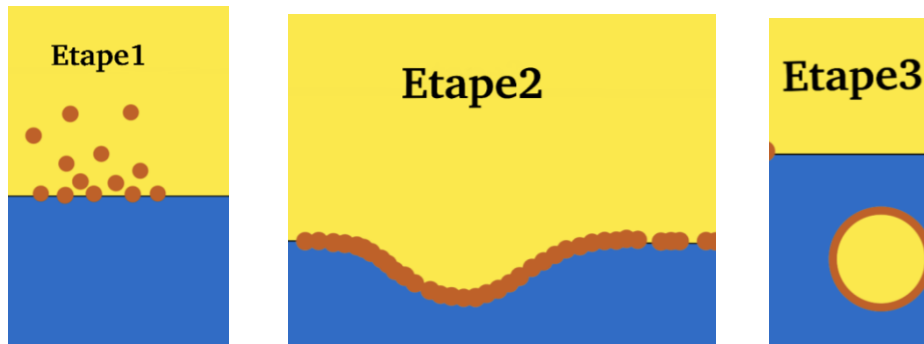
ENCAPSULATION DES MAREES NOIRES

SOMMAIRE :

- A) PRESENTATION
 - I) INTRODUCTION
 - Présentation du phénomène d'encapsulation
 - II) JUSTIFICATIONS THEORIQUES
 - Modèle du radeau particulaire
 - Mise en équation
- B) RECHERCHE DES CONDITIONS OPTIMALES
 - Présentation des expériences
 - I) INFLUENCE DU MILIEU
 - Agitation (vagues)
 - Salinité
 - Effets de bord
 - II) PARAMETRES EXTERIEURS
 - Granulométrie
 - Utilisation d'une tige
 - Présence de tensioactifs
- C) CONCLUSION

- A) PRESENTATION
 - I) INTRODUCTION

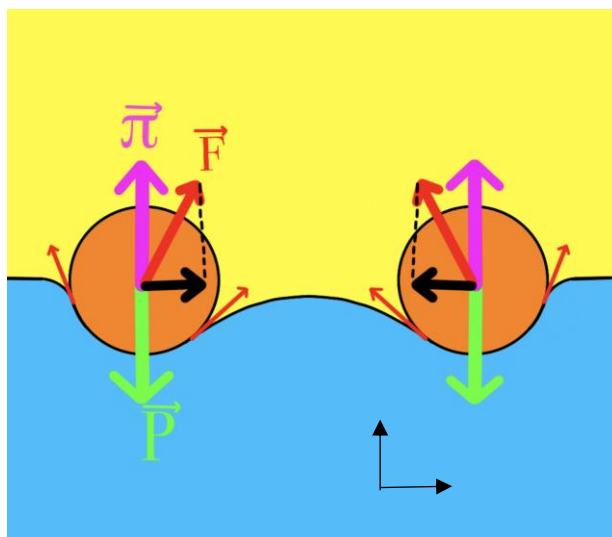
Les marées noires sont un phénomène extrêmement néfaste pour les écosystèmes marins, et il est donc d'une importance capitale de les stopper, ou au minimum de les limiter.



Le phénomène d'encapsulation est basé sur la formation de radeaux particulaires, qui vont être à l'origine par la suite des capsules d'huile dans l'eau.

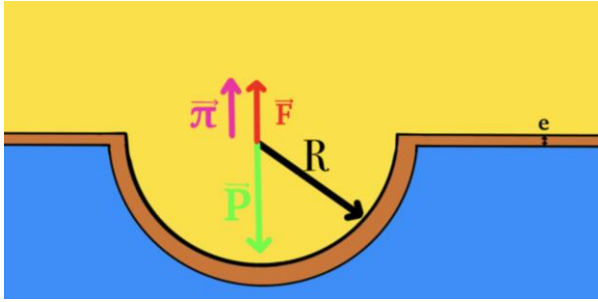
- II) JUSTIFICATIONS THEORIQUES

La formation des radeaux peut être expliquée de manière qualitative en effectuant un bilan des forces sur deux grains de sables se trouvant à proximité à l'interface huile-eau. Cette approche microscopique permet de comprendre le phénomène macroscopique de la formation de radeaux.



On voit ici que les résultantes du poids et de la poussée d'Archimède sont verticales, tandis que la résultante de la force de tension superficielle possède une composante horizontale. Ainsi, les grains isolés vont peu à peu se rapprocher et former un radeau particulaire.

En revenant à une échelle macroscopique et en considérant ainsi que la couche de sable est continue, on peut estimer la valeur critique du rayon d'une capsule à partir duquel elle n'est plus stable, et donc à partir duquel une capsule va se séparer de la surface d'huile et tomber au fond du récipient.



Pour un tel rayon, les différentes formes sont à l'équilibre, on a alors :

$$0 = 2\pi g R c^2 e \rho_s + \frac{2}{3} \pi R c^3 g (\rho_h - \rho_e) - 2\gamma \pi R c$$

$$\text{Donc } 0 = -R c g e \rho_s + \frac{1}{3} R c^2 g (\rho_e - \rho_h) + \gamma$$

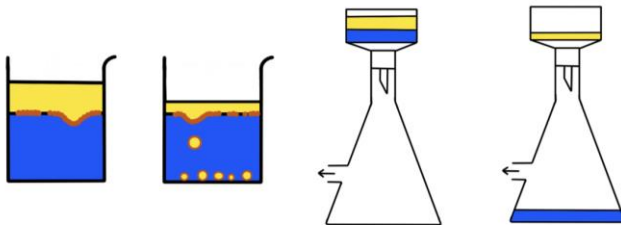
On ne conserve que la solution la plus faible, car la solution plus élevée ne pourra pas être atteinte, la rupture ayant déjà eu lieu. On a alors :

$$R c = \frac{3e\rho_s}{2(\rho_e - \rho_h)} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{4\gamma(\rho_e - \rho_h)}{3e^2\rho_s^2g}}\right)$$

• B) RECHERCHE DES CONDITIONS OPTIMALES

• Présentation des expériences

On cherche à modéliser en laboratoire le phénomène d'encapsulation de polluants tels que le pétrole avec du sable. Pour cela, on utilise de l'huile, qui est également un composé organique non miscible avec l'eau et permet de rendre compte des propriétés du polluant en étant plus simple et moins dangereux à manipuler. On cherche ensuite à trouver un moyen de mesurer la quantité de polluant encapsulée avec une certaine quantité de sable. Pour cela, on verse dans un contenant de l'huile et de l'eau. En laissant reposer un certain temps (assez court), l'eau coule au fond du récipient tandis que l'huile est en surface. On verse alors du sable, qui possède une masse volumique plus importante et coule donc. Il se retrouve néanmoins stoppé au niveau de l'interface eau-huile car la tension superficielle compense le poids (comme vu précédemment). On laisse le phénomène d'encapsulation se produire, puis on récupère et isole l'huile n'ayant pas été encapsulée.



En étudiant l'efficacité de l'encapsulation de 20 mL d'huile de tournesol et de 20 mL de pétrole par 8g de sable, j'ai pu constater que l'encapsulation du pétrole était même plus efficace que celle de l'huile, on encapsule en moyenne 15,4 mL de pétrole ce qui est plus que la moyenne de 12,3 mL d'huile sur les 20 mL initiaux. Le reste de mon étude s'est concentrée sur l'encapsulation de l'huile pour des raisons pratiques, tout en prenant en compte qu'elle est moins efficace que celle du pétrole mais qu'elle suffit à modéliser l'encapsulation du pétrole.

• I) INFLUENCE DU MILIEU

L'encapsulation de l'huile par le sable est influencée en pratique par différents paramètres. J'ai d'abord étudié l'influence du milieu marin sur l'encapsulation.

Le milieu marin se caractérise par une agitation, que j'ai modélisée à l'aide d'un canal à vague. Cette agitation améliore l'encapsulation de 20%.



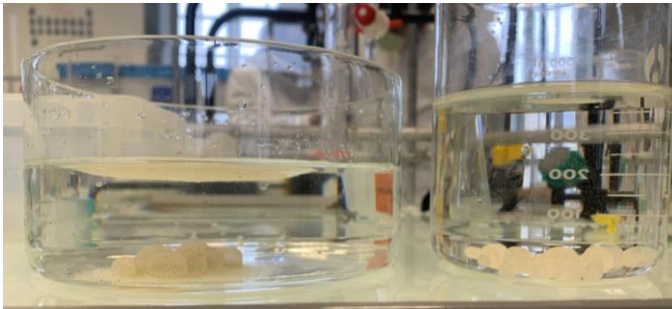
	Volume encapsulé (mL)
Sans vagues	11,4 \mp 0,8
Avec vagues	13,6 \mp 1,2

J'ai constaté que la salinité du milieu marin réduisait l'efficacité de l'encapsulation. En prenant une eau de concentration massique en NaCl à 35 g/L, le volume d'huile encapsulé sur les 20 mL initiaux diminue, passant de 11,2 mL à 7,3 mL en moyenne.

	Volume encapsulé (mL)
Eau salée	7,3 \pm 0,7
Eau non salée	11,2 \mp 1

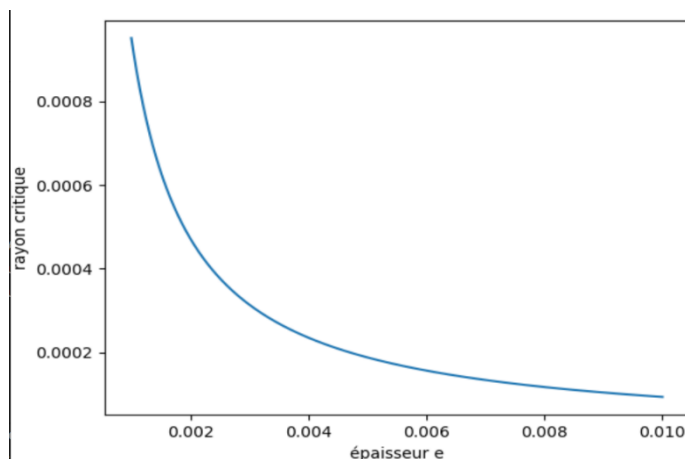
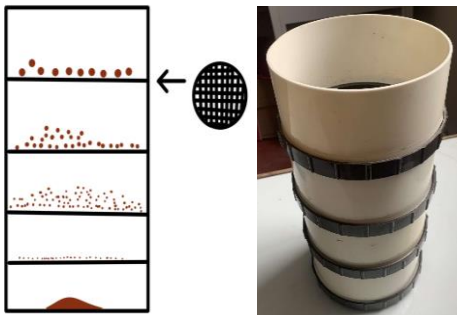
Enfin, contrairement à nos mesures que l'on réalise dans de la verrerie, le milieu marin est d'extension infinie. Je me suis donc intéressé aux effets de bord en comparant l'efficacité de l'encapsulation dans différents récipients de rayons différents : une éprouvette, un bêcher et

un cristallisateur. Les 20 mL d'huile dans le cristallisateur s'étendaient sur une surface inférieure à celle du cristallisateur et ne touchait pas les bords, modélisant relativement le milieu marin. Ainsi, j'ai observé que plus le récipient utilisé était de grande surface, plus l'encapsulation était efficace.



• II) PARAMETRES EXTERIEURS

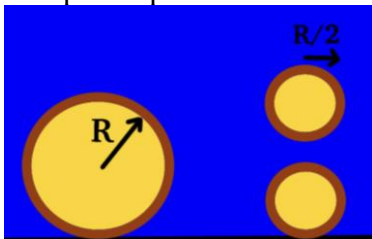
Au-delà de l'influence du milieu marin, j'ai réfléchi aux paramètres que l'on pouvait fixer pour améliorer l'encapsulation. Ainsi, j'ai étudié l'influence de la granulométrie. J'ai réussi à isoler des sables selon le rayon des grains grâce à un tamis. J'ai ensuite réalisé l'encapsulation de 20 mL d'huile avec 8 grammes de sables de rayon de grains différents : un sable épais (diamètre supérieur à 1 mm) un sable moyen (diamètre d'environ 0,75 mm) et un sable fin (diamètre d'environ 0,38 mm). Plus le sable était fin, plus le volume encapsulé d'huile est grand ce qui coïncide avec mon étude théorique : avec le sable les capsules d'huile sont de plus grand volume donc le volume total encapsulé pour une même masse de sable est plus grand. De plus les capsules avec le sable fin sont beaucoup plus stables.



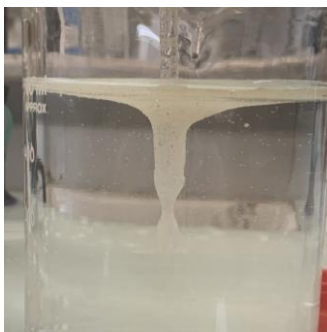
$$R = \frac{3\epsilon\psi s}{2(\rho e - \rho h)} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{4\gamma(\rho e - \rho h)}{3e2\psi s2g}} \right)$$

Rayon (mm)	Masse (g)
1-0,5	1,21
0,5-0,25	47,7
0,25-0,125	45,75
<0,125	3,6

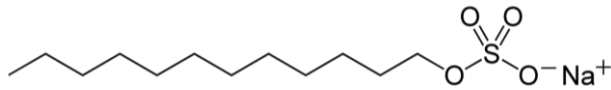
On peut l'expliquer en reprenant notre modèle théorique. En effet, avec du sable plus fin, on peut considérer que l'épaisseur e est plus faible. On constate alors que le rayon critique augmente. On peut alors réaliser des capsules ayant un rayon plus important, ce qui signifie encapsuler plus d'huile.



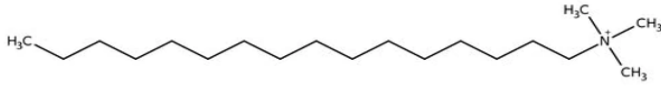
Un problème majeur que je n'avais jusque-là pas essayé de régler est celui des remontés d'huile. Une solution possible à ce problème est de réaliser une encapsulation contrôlée à l'aide d'une tige : cela réduit certes le volume encapsulé, mais les capsules obtenues sont beaucoup plus résistantes : on le constate avec le volume de remontées qui diminue de 33% .



Enfin, il m'a semblé intéressant de tester l'influence de certains produits, et notamment de tensioactifs, afin d'améliorer le rendement d'une encapsulation. J'ai donc utilisé un tensioactif anionique, le SDS, et un tensioactif cationique, le cétyltriméthylammonium bromide



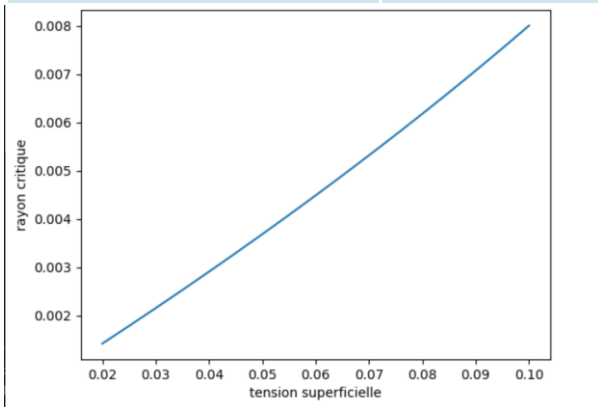
SDS



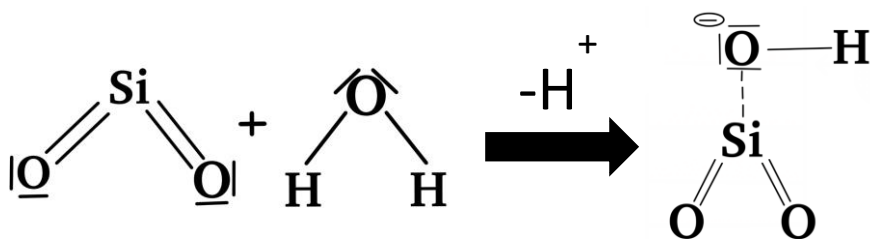
cétyltriméthylammonium bromide

Tensioactif	Volume encapsulé (mL)
Aucun	11
SDS	0
Cétyltriméthylammonium bromide	12

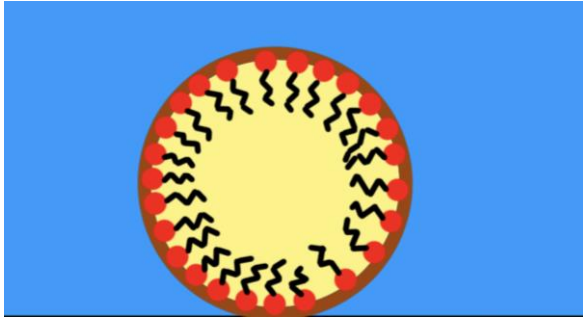
On voit que les résultats obtenus ne sont pas en accord avec les résultats théoriques initiaux, qui tendent à montrer que lorsque la tension superficielle augmente, le volume encapsulé augmente, tendance qui a pu se vérifier lors de la comparaison entre l'efficacité avec de l'huile et du pétrole. Il faut donc trouver une explication de ses résultats plus spécifique.



Le composé majoritaire du sable est le silicium SiO_2 (99%). Une fois en contact avec l'eau, ce composé va pouvoir se lier avec l'eau, et former un anion. En ajoutant un tensioactif cationique qui va pouvoir fortement se lier à cet ion, on peut alors expliquer un rendement bien plus important en présence de tensioactif.



Ainsi, on parvient également à limiter les remontés en formant des capsules plus stables.



Tensioactif	Volume des remontés (mL)
Aucun	4,2
Céthyltriméthylammonium bromide	2,5

• C) CONCLUSION

En conclusion, on a pu voir que certains paramètres peuvent influencer le rendement d'une encapsulation, il est donc possible de réaliser une encapsulation optimale afin de limiter l'effet d'une marée noire. Néanmoins, ce procédé ne permet pas de supprimer le polluant du milieu et se content de limiter la propagation du problème, en évitant en particulier que le polluant atteigne les côtes. Il est ainsi intéressant de limiter l'échelle spatiale d'une marée noire, qui peut vite se transformer en catastrophe environnementale. Malgré tout, améliorer le rendement de l'encapsulation ne doit pas justifier l'utilisation de produit toxiques, il faudrait donc se tourner vers des tensioactifs biosourcés pouvant avoir un impact moins important sur les écosystèmes marins.

BIBLIOGRAPHIE :

- [1] Marée noire en Californie : les autorités déplorent une « catastrophe environnementale » : https://www.lemonde.fr/planete/article/2021/10/04/maree-noire-en-californie-les-autoritesdeplorent-une-catastrophe-environnementale_6097107_3244.html
- [2] Sébastien LAYSSAC : Encapsuler les marées noires : <https://coulomb.umontpellier.fr/Encapsuler-les-marees-noires?cimobile=web>
- [3] Suzie Protière, Christophe Josserand, Jeffrey M. Aristoff, Howard A. Stone, Manouk Abkarian : Sinking a Granular Raft : <https://hal.sorbonne-universite.fr/hal-01513620/document>
- [4] Antoine Lagarde : Birth, life and death of a granular raft : <https://tel.archivesouvertes.fr/tel-03182506/document>
- [5] Manouk Abkarian, Suzie Protière, Jeffrey M. Aristoff, Howard A. Stone : Gravity-induced encapsulation of liquids by destabilization of granular rafts : <https://www.nature.com/articles/ncomms2869>
- [6] Gilles André, Valérie Daratiah, Frédérique Maksud, Sophie Pak Blanes, Josette Fournier : Ecolo Chimie

Annexes :

Evaluation numérique du rayon de rupture

```
from math import *  
  
import numpy as np  
  
import matplotlib.pyplot as plt  
  
##rayon critique du radeau  
  
def rayon_critique(e, psable, phuille, peau, gamma):  
  
    A=3*e*psable/(2*(peau-phiuille))  
  
    return(A*(1-(sqrt(1-(4*gamma*(peau-phiuille))/(3*(e**2)*(psable**2)*9.8))))  
X=np.linspace(10**(-3),0.01,1000)  
Y=[rayon_rupture1(e,2.6*10**3,0.923*10**3,10**3,24*10**(-3)) for e in X]  
  
plt.xlabel('épaisseur e')  
plt.ylabel('rayon critique')  
  
plt.plot(X,Y)  
  
plt.show()
```

Evaluation de l'influence de la tension superficielle :

```

from math import *
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt

##rayon critique du radeau

def rayon_critique(e,psable,phuile,peau,gamma):
    A=3*e*psable/(2*(peau-phuile))
    return(A*(1-(sqrt(1-(4*gamma*(peau-phuile))/(3*(e**2)*(psable**2)*9.8))))))
X=np.linspace(20*10**(-3),100*10**(-3),1000)
Y=[rayon_rupture1(10**(-3),1480,923,10**3,g) for g in X]
plt.clf()
plt.xlabel('tension superficielle')
plt.ylabel('rayon critique')
plt.plot(X,Y)
plt.show()

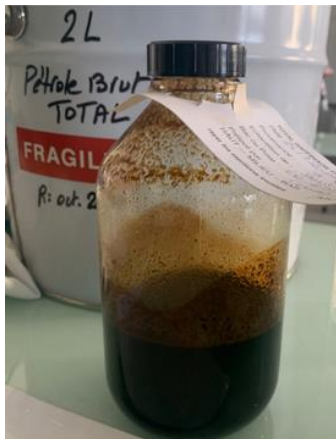
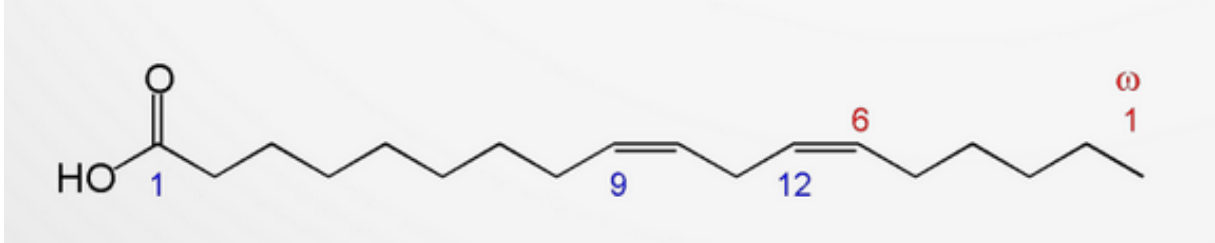
```

Polluants utilisés: l'huile :



$$\rho = 920 \text{ kg.m}_3$$

$$\gamma = 27 \text{ mN.m}_1$$



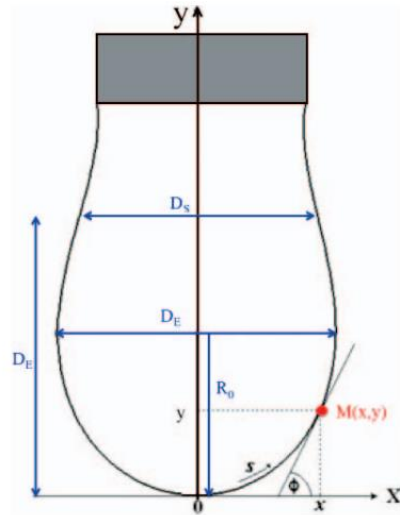
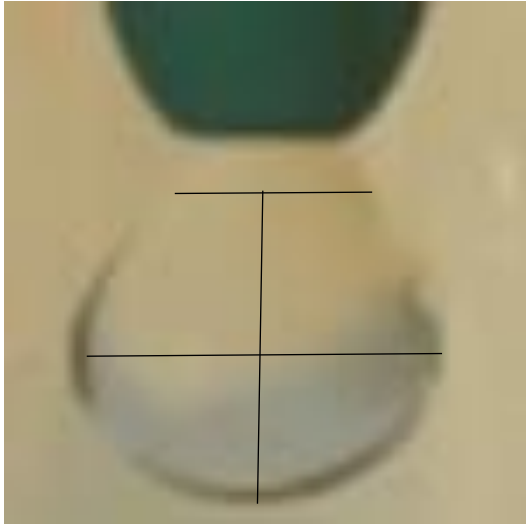
Fournisseur: Total

$$\rho = 837 \text{ kg.m}_3$$

$$\gamma = 31 \text{ mN.m}_1$$

Composé d'un grand nombre d'hydrocarbures à longues chaînes carbonées.

Méthode de la goutte pendante :



$$\gamma = \frac{\Delta \rho g d_e^2}{H}$$

Mesure de la tension superficielle par la technique de la goutte pendante, Pierre-Marie Gassin, Ecole nationale supérieure de chimie de Montpellier

D_s/D_E	$1/H$	D_s/D_E	$1/H$	D_s/D_E	$1/H$
0.19718	19.8809	0.55862	1.45089	0.78	0.60458
0.26222	9.91608	0.57581	1.34063	0.81	0.54725
0.30920	6.58245	0.59234	1.24501	0.83	0.51306
0.34730	4.91547	0.60834	1.16128	0.85	0.48165
0.37995	3.91516	0.62383	1.08735	0.87	0.45272
0.40884	3.24923	0.63887	1.02158	0.89	0.42600
0.43497	2.77166	0.65350	0.96268	0.91	0.40121
0.45897	2.41419	0.67	0.90174	0.93	0.37810
0.48127	2.13607	0.69	0.93471	0.95	0.35643
0.50218	1.91351	0.71	0.77434	0.97	0.33587
0.52193	1.73134	0.73	0.71981	1	0.30586
0.54070	1.57947	0.75	0.67040		

A.W. Adamson
Physical Chemistry of Surfaces

$$\frac{ds}{de} = \frac{3,01}{5,93} = 0,507 \quad \text{Donc } \gamma = 52 \text{ mN.m}_1$$