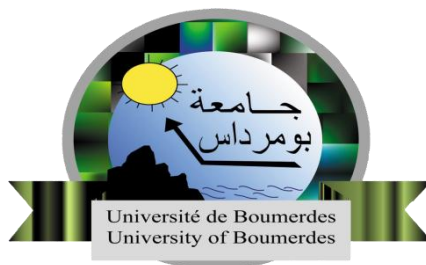


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA

RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA BOUMERDES

FACULTE DE THECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DU GENIE DES PROCEDES

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention du diplôme Master en Génie chimique

Spécialité : Génie des procédés

Option : Génie chimique

Thème

Etude de l'adsorption et la mouillabilité d'un tensioactif

Biodégradable pour la précipitation des aspahltènes

Réaliser par : Mlle RAHMOUN Hala et Mlle CHERFI Asma

Soutenu le 03/10/2020 Devant le jury :

Mr NOURI El Hadi

Pr -UMBB

Président

Mlle ASSELAH Amel

MCA- UMBB

Promotrice

Mr AKSSAS Hamouche

MCA -UMBB

Examineur

Promotion : 2019-2020



Remerciements

Nous tenons à remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin, à la réalisation de notre travail, ainsi qu'à la rédaction de ce mémoire.

Nous tenons à remercier particulièrement notre promotrice M^{lle} ASSELAH Amel qui a été tout au long de ces années une professeure dévouée, à l'écoute et présente à chaque instant. On ne vous remerciera jamais assez pour l'enseignement que vous nous avez apporté. Vos judicieux conseils qui ont contribué à alimenter notre réflexion et à surpasser les difficultés rencontrées lors de la réalisation de ce projet. Merci pour votre encouragement et votre persévérance qui ont fait notre force.

Un grand merci aux membres du jury, qui ont accepté d'examiner et de juger notre travail et de lui apporter les corrections nécessaires.

Nous tenons à témoigner toute notre reconnaissance aux personnes suivantes, pour leurs aides dans la réalisation de ce mémoire :

À l'ensemble du personnel du CRD pour leurs collaborations et leur accueil chaleureux.

À toute l'équipe pédagogique de l'université M'Hamed Bougara de Boumerdès, et spécialement à celle du département de l'Ingénierie du génie des procédés.

Nous remercions nos très chers parents, pour leur soutien inconditionnel, leur compréhension et leurs encouragements tout au long de nos études.



Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à mes très chers parents qui ont fait de moi ce que je suis en ce moment, en témoignage de mon immense gratitude et reconnaissance pour leur dévouement, leurs sacrifices illimités, leur courage et leurs efforts consentis pour mon éducation et mon instruction, vous m'avez donné un magnifique model de labeur et de persévérance. Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de vos sacrifices, de l'amour et de l'affection dont vous n'avez cessé de m'entourer, j'espère que vous serez fiers.

A mes frères, Ayoub et Souhaib nous avons mené tant de combat ensemble ...merci d'être la
A Asma, dido Bachir, Hana, Hatem, Khala Fouzia, Mya, Syphax, Tata Souhila merci pour
votre soutien indéfectible depuis tant d'années, vos conseille. Merci pour tous les moments
passé ensemble, ils sont inestimables.

A ceux qui me regardent de là-haut, vous m'accompagnez à chaque instant. Que Dieu, le
miséricordieux, vous accueille dans son éternel paradis.

À tous ceux que j'ai connus durant mes années à l'Université et spécialement à mes amis de
la promo MGCH18.

À mes chers amis intimes que j'aime tant et qui sont désormais des membres de ma famille :
Rafik et ses parents sans ton écoute, tes conseils et ton soutien je ne serais pas là où j'en suis,
merci d'être là depuis toutes ces années. Ferial, Hayet des amies fidèles et à l'écoute.

A ma chère amie et binôme Asma, nous avons connu tant de moments ensemble, ce mémoire
et notre consécration. Je n'aurais pas espérer une meilleur camarade et amie, ton sérieux, ta
motivation, et ta persévérance ont fait que ce mémoire a pu se faire malgré les conditions.

Rahmoun Hala

Le 11/10/202



Dédicaces

Ma reconnaissance se tourne en premier lieu vers ALLAH le tout Puissant.

C'est avec grand plaisir que je dédie ce modeste travail à mes parents, les êtres les plus chers de ma vie, qui m'ont toujours poussé et motivé dans mes études. Pour tout l'amour qu'ils ont su m'apporter et la confiance qu'ils ont toujours placée en moi, pour tous leurs efforts consentis à mon bonheur et ma réussite.

Que dieu leur procure bonne santé et longue vie.

A mes frères et sœur : Billel, Kamilia Mohamed et Youcef qui n'ont pas cessés de me conseiller, encourager et soutenir pendant tous ces années. Que dieu les protègent et leur offre le bonheur.

A mon cher cousin Amine, mon grand-père, ma grand-mère, tous les membres de ma grande famille.

A mon fiancé Ibrahim, Tu n'as jamais manqué de me faire sourire. Merci d'être à mes côtés pendant cette période.

A ma binôme Hala pour ton soutien et ta compréhension tout au long de ce projet.

Tu es une personne tellement généreuse et gentille, je te souhaite beaucoup de succès à l'avenir.

Et à tous ceux qui m'aiment et que j'aime.

Cherfi Asma

Le 13/10/2020

Résumé

L'exploitation pétrolière est soumise à de nombreux problèmes. L'un des plus importants est le dépôt d'asphaltènes pendant l'extraction du pétrole brut, car il conduit à l'obstruction des puits, bouchage des pores du réservoir et changement de la mouillabilité et cela entraîne une diminution de la production pétrolière. La prévention de la précipitation des asphaltènes passe par l'injection dans le puits de tensioactifs capable de stopper leurs dépôt. L'objectif de notre travail consiste en l'étude de l'adsorption et la mouillabilité d'un nouveau tensioactif de synthèse biodégradable nommé Méthyl Esters Sulfonates "MES" sur une roche réservoir obstruée par des asphaltènes. Cela permettra d'une part d'amoindrir la pollution liée à l'exploitation du brut et d'autre part d'avoir un taux de récupération du pétrolière presque aussi élevé que pour un tensioactif commercial.

Mots clés- asphaltènes, tensioactifs, MES, adsorption, mouillabilité.

Abstract

Oil exploitation is subject to many problems. One of the most important is the deposition of asphaltene during crude oil extraction, as it leads to blockage of wells, plugging of reservoir pores and change in wettability and this leads to decreased oil production. The prevention of asphaltene precipitation involves the injection into the well of surfactants capable of stopping their aggregation. The objective of our work is to study the adsorption and wettability of a new biodegradable surfactant "MES" on reservoir rock precipitated by asphaltene. This will on the one hand reduce pollution linked to the exploitation of crude and on the other hand a good assisted recovery of oil as much as a commercial surfactant.

Keywords- asphaltene, surfactant, MES, adsorption, wettability.

ملخص

استغلال النفط عرضة للعديد من المشاكل. ومن أهمها ترسب الاسفلت اثناء استخراج النفط الخام حيث يؤدي الى انسداد الآبار وانسداد مسام الخزان وتغير قابلية البلل وهذا يؤدي الى انخفاض انتاج النفط. يتضمن منع ترسيب الأسفلتين الحقن في البئر لمواد خافضة للتوتر السطحي قادرة على إيقاف تراكمها. الهدف من عملنا هو دراسة الامتزاز والبلل لمادة خافضة " على صخور المكمن المترسبة عن طريق الأسفلت. سيؤدي هذا MES للتوتر السطحي جديدة قابلة للتحلل الحيوي " من ناحية إلى تقليل التلوث المرتبط باستغلال النفط الخام ومن ناحية أخرى الاستخلاص الجيد المدعوم للنفط بقدر ما هو عامل سطحي تجاري

الكلمات الدالة - أسفلت , التوتر السطحي , SEM , الامتزاز , الرطوبة

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : Les asphaltènes	3
I.1 Définition des asphaltènes :	4
I.2 Composition chimique :	4
I.3 Structure moléculaire :	6
I.4 Comportement des asphaltènes	7
I.4.1 Modèle de Pfeiffer et Saal :	7
I.4.2 Modèle de Yen :	8
I.4.2.1 Microstructures (0.5-40Å) :	8
I.4.2.2 Le feuillet (monomère) :	8
I.4.2.3 Particule :	9
I.4.2.4 Micelle :	10
I.4.2.5 Macrostructure (40-2000Å) :	10
I.5 Propriétés des asphaltènes :	11
I.5.1 Propriétés acido-basiques :	11
I.5.2 Propriétés de surface :	11
I.5.3 Propriétés colloïdales :	12
I.5.4 Propriétés électrocinétique :	12
I.6 Phénomène d'agrégation :	12
I.7 Floculation :	13
I.8 Micellisation :	13
I.9 Précipitation et dépôt des asphaltènes :	14
I.9.1 Précipitation irréversible :	15
I.9.2 Précipitation réversible :	15
I.10 Paramètres influençant la stabilité des asphaltènes :	15
I.10.1 Effet des résines :	15
I.10.2 Effet de la température et la pression :	16
I.10.4. Action des ions métalliques	17
CHAPITRE II :Tensioactifs et mouillabilité	18

II.1	Définition :	19
II.2	Classification des tensioactifs.....	19
II.2.1	La nature de la tête polaire :	19
II.2.1.1	Anioniques :	19
II.2.1.2	Cationiques :	20
II.2.1.3	Amphotères :	21
II.2.1.4	Non-ioniques :	21
II.2.2	La nature de la chaîne hydrophobe :	21
II.2.2.1	Hydrocarbonés :	21
II.2.2.2	Siliconés :	21
II.2.2.3	Fluorocarbonés :	22
II.2.2.4	Hybrides :	22
II.2.3	Longueur de la chaîne hydrophobe :	22
II.3	Structure des tensioactifs :	22
II.4	Propriétés des tensioactifs :	23
II.4.1	Tension de surface :	23
II.4.2	Adsorption	23
II.4.2.1	Adsorption à l'interface solide/liquide	24
II.4.2.2	Adsorption interface liquide/liquide ou liquide/gaz	24
II.4.3	Concentration micellaire critique (CMC)	24
II.4.3.1	Paramètres influençant la CMC.....	266
II.4.3.1.1	Température	266
II.4.3.1.2	Longueur de la chaîne lipophile	26
II.4.3.1.3	Nature du groupement hydrophile	26
II.4.3.1.4	Nature du contre ion	277
II.4.3.1.5	Electrolytes	27
II.4.3.1.6	Additifs organiques	288
II.4.4	Balance hydrophile-lipophile BHL	299
II.4.5	Le point trouble	29
II.4.6	Température de Krafft :	301
II.5	Les différents pouvoirs des tensioactifs	31
II.5.1	Pouvoir moussant (BHL : 3-8)	31
II.5.2	Pouvoir émulsifiant (BHL : 4-6 pour E/H, BHL>10 pour H/E) :	32

II.5.3	Pouvoir mouillant (BHL : 7-9) :.....	32
II.5.4	Pouvoir dispersant (BHL : 10-12) :.....	32
II.5.5	Pouvoir détergent (BHL : 13-15)	32
II.5.6	Pouvoir solubilisant (BHL 18-20)	323
II.5.7	Pouvoir antiseptique	33
II.6	Mouillage	33
II.7	Mouillabilité d'un réservoir :.....	33
II.8	Coefficient d'étalement et angle de mouillage (angle de contact)	344
II.8.1	Hystérésis de mouillage	35
II.9	Mouillage dans les milieux poreux	36
II.9.1	Loi de Jurin	36
CHAPITRE III :Adsorption		38
III.1	Définition	39
III.1.1	Physisorption (adsorption physique)	39
III.1.2	Chimisorption (adsorption chimique)	39
III.2	Mécanisme d'adsorption	39
III.3	Capacité d'adsorption	40
III.4	Isothermes d'adsorption	411
III.4.1	Classification de L'.U.P.A.C.....	41
III.4.2	Classification de Giles et Smith	42
III.4.3	Expression mathématique de quelques isothermes	433
III.4.3.1	Modèle de Langmuir (1918) :.....	43
III.4.3.2	Modèle de Freundlich (1962).....	44
III.5	Paramètres influençant l'adsorption :.....	44
III.5.1	Température :	455
III.5.2	Structure de l'adsorbant :	45
III.5.3	Structure, composition et nature de l'adsorbat :.....	45
III.5.4	La polarité	45
CHAPITRE IV: Synthèse des Travaux Antérieurs et Méthodologie.....		477
IV.1	Travaux antérieurs	488

IV.1.1	Première étude :.....	488
IV.1.2	Deuxième étude :.....	50
IV.1.3	Troisième étude	533
Chapitre V : Méthodes de caractérisation et méthodologie		566
V.1	Méthodes d'analyse	577
V.1.1	Diffraction des rayons x	577
V.1.1.1	Principe	577
V.1.1.2	Procédure expérimentale	588
V.1.2	Spectroscopie IR à transformée de Fourier (IRTF)	59
V.1.2.1	Principe	599
V.1.2.2	Procédure expérimentale	60
V.1.3	Spectroscopie UV-VIS	633
V.1.3.1	Principe	633
V.1.3.2	Procédure expérimentale	644
V.1.4	Conductimétrie	655
V.1.4.1	Principe	655
V.1.4.2	Procédure expérimentale	666
V.1.5	Tensiométrie	677
V.1.5.1	Principe	67
V.1.5.2	Procédure expérimentale	688
V.1.6	Analyse SARA	699
V.1.6.1	Principe	699
V.1.6.2	Procédure expérimental	70
V.2	Démarche expérimentale	722
V.2.1	Mesure de l'absorbance	722
V.2.1.1	Principe	722
V.2.1.1.1	Equipements et matériels	722
V.2.1.1.2	Réactifs	722
V.2.1.2	Mode opératoire	732
V.2.1.2.1	Préparation des solutions	732
V.2.1.2.2	Collecte et analyse	733
V.2.2	Extraction des asphaltènes suivant la norme AFNOR T60-115	733

V.2.2.1 Principe	733
V.2.3 Mesure de la mouillabilité	733
V.2.3.1 Equipements et matériel	73
V.2.3.2 Réactifs	744
V.2.3.3 Mode opératoire	744
V.2.3.3.1 Traitement de la roche	744
V.2.3.3.2 Titrage.....	744
CONCLUSION GENERAL.....	755
Références bibliographiques.....	777

Liste des figures

Figure I-1 : Photo d'un échantillon d'asphaltènes.	4
Figure I-2 : Composition élémentaire de l'asphaltènes.	5
Figure I-3 : Différentes structures moléculaires	6
Figure I-4 : Structure d'hydrocarbure dans les asphaltènes.	7
Figure I-5 : Modèle de la structure de pétrole proposé par Pfeiffer et Saal (1940) des molécules d'asphaltènes dans leur milieu naturel	8
Figure I-6 : Représentation d'un feuillet asphalténique.....	9
Figure I-7 : Représentation 3D d'une particule d'asphaltènes.....	9
Figure I-8 : Représentation 2D et 3D d'une micelle asphalténique.....	10
Figure I-9 : Modèle Yen-Mullins des particules asphalténiques	11
Figure I-10 : Représentation du phénomène de micellisation.	14
Figure II-1 : Schéma d'une molécule de tensioactif.	19
Figure II-2 : Représentation graphique de la micellisation.....	25
Figure II-3 : Diagramme de phase d'un système eau-tensioactif non ionique.	30
Figure II-4 : Diagramme de phase d'un système eau-tensioactif	31
Figure II-5 : Représentation d'une goutte d'un liquide en équilibre sur une surface idéale avec bilan des forces de tension de surface.....	34
Figure II-6 : Différents états de mouillage : (a) mouillage total, (b) mouillage partiel, (c) mouillage nul.....	35
Figure II-7 : Goutte d'eau sur une surface plane et goutte d'eau sur une surface inclinée (formation de l'angle d'avancée et de recul).	36
Figure II-8 : Schématisation de l'expérience de Jurin.	36
Figure III-1: Représentation schématique du mécanisme de d'adsorption dans les structures poreuse.	40
Figure III-2 : (a) La classification selon Brunauer, Emmet et Teller (phase gaz), (b) La classification selon Giles et Smith (phase liquide).....	41
Figure V-1 : Loi de Bragg donnant les directions où les interférences son constructrices.	57
Figure V-2 : Photo d'un spectromètre à transformée de Fourier.	60
Figure V-3 : Images des différentes étapes pour la fabrication de pastilles.....	61

Figure V-4 : Spectre FTIR d'un échantillon asphalténique.	62
Figure V-5 : Spectre FTIR du composé C ₁₂ H ₂₃ O ₄ SCI.	63
Figure V-6: Schéma du principe de la spectroscopie UV-VIS.	64
Figure V-7 : Mesure de la CMC des MES par conductivité électrique a 25C°.	67
Figure V-8 : Tension interfaciale (IFT) en fonction du temps (min).	69

Liste des tableaux

Tableau II-1 : Les différentes structures des tensioactifs.	23
Tableau II-2 : Les différentes formes de micelles.	25
Tableau II-3 : Valeur de BHL et propriétés associée.	29
Tableau IV-1 : Les différentes données des isothermes de Langmuir et Freundlich.	49
Tableau V-1 : Composition du grès.	58
Tableau V-2 : Propriétés du grès de Berea.	59
Tableau V-3 : Caractérisation d'un brut Algérien par la méthode SARA.	71
Tableau V-4: Caractérisation des différentes tensioactifs.	72
Tableau V-5: les différentes masses des tensioactifs pour préparation des solutions mères. .	73

Liste des abréviations

AFNOR : Association Française de Normalisation

APHA : American Public Health Association

API : American Petroleum Institute

AS : Alkaline Surfactant

ASTM : American Society for Testing Material

C16 : palmityl méthyl ester sulfonate de sodium

CDD : Charged-Coupled Device

CII : Indice d'Instabilité Colloïdale

CMC : Concentration Micellaire Critique

CRD : Centre de Recherche et de Développement

CTAB : Hexadecyl tri-methyl ammonium

DBO : Demande Biochimique en Oxygène

DRX : Diffractométrie de Rayon X

FTIR : Infra-Rouge à transformée de Fourier

HPLC : Chromatographie en Phase Liquide à Haute performance

IFT : Interfacial Tension

LAS : Alkyl benzenesulfonate linéaire

MES : Méthyl Ester Sulfonate

OOIP : Original Oil in Place

PTFE : Polytétra-Fluoréthylène

RAP : Récupération Assistée du Pétrole

ROIP : Remaining oil in place

RPS : Relative Permeability System

SARA : Saturés, Asphaltènes, Résines, Aromatiques

SDS : Lauryl sulfate de sodium

SDT : Spinning Drop Tensiometer

u.m.a : Unité de Mesure Atomique

Introduction générale

Introduction générale

Le pétrole est une des denrées les plus précieuses sur les marchés de la planète, avec une consommation mondiale de 32% de l'énergie primaire en 2017 ; le pétrole est la source d'énergie la plus utilisée dans le monde. L'Algérie est en 2015 le 18^{ème} producteur de pétrole, le 10^{ème} producteur de gaz naturel et le 6^{ème} exportateur de gaz naturel au monde. La production et la consommation d'énergie, y compris dans le secteur de l'électricité, sont tirées des hydrocarbures à plus de 99 %, il est aussi utilisé dans d'autres secteurs comme les transports (matière première des carburants) et la pétrochimie (matières plastiques, peintures, cosmétiques...).

La Sonatrach est le groupement pétrolier algérien chargé de la production, le transport, la transformation et la commercialisation des hydrocarbures. Elle a été classée première société en Afrique et 12^{ème} plus grand groupe pétrolier au monde. L'exploitation et la production des hydrocarbures est une opération complexe car il faut gérer un réservoir composé de différents liquides : du pétrole, de l'eau et du gaz aux propriétés physico-chimiques différentes. Le pétrole à lui seul est composé de quatre grandes familles chimiques : les hydrocarbures saturés, les aromatiques, les résines et les asphaltènes. L'optimisation de la production finale est corrélée au choix crucial de l'emplacement et de la trajectoire des puits ainsi qu'à une gestion rigoureuse des réservoirs. En moyenne, seulement 35% des réserves en place peuvent être extraites.

L'industrie pétrolière est confrontée depuis quelques années à des problèmes épineux liés à l'exploitation. Et parmi eux, la formation d'un dépôt de matière organique : les asphaltènes ; qui causent des problèmes majeurs sur l'extraction, le raffinage et le transport du brut. Le dépôt au niveau du puits est essentiellement dû au changement de température et de pression lors du forage modifiant les propriétés du brut et de ses composants. Les asphaltènes s'agregent, précipitent et se déposent sur la paroi rocheuse provoquant une accumulation continue de ces particules ; bouchant les pores de la roche réservoir conduisant à des dommages de formation et la modification de la mouillabilité de la roche réservoir qui affectent la récupération du pétrole brut. Ces dernières années, ce problème s'est généralisé sur presque tous les champs pétroliers ; ou de nombreux puits ont vu leur production tellement baissé qu'ils ont dû fermer. Dans certains cas, la récupération primaire et secondaire est insuffisante pour extraire une quantité raisonnable de pétrole, il devient alors nécessaire d'optimiser ces techniques, et alors advient la « Récupération Assistée du Pétrole » (RAP) ou « Enhanced Oil Recovery » (EOR) permettant l'extraction de 40-60% du réservoir.

Introduction générale

Ce mémoire s'inscrit dans le cadre de la récupération assistée du pétrole par voie chimique tensioactive. L'objectif de notre travail est de trouver une alternative au dépôt asphalténique sur la roche réservoir et cela en introduisant différents tensioactifs, à savoir des tensioactifs commerciaux et des tensioactifs synthétisés à partir de ressources renouvelables. L'étude se fera d'abord sur le mécanisme d'adsorption des tensioactifs sur la roche réservoir à différentes concentrations par le biais de la mesure de la conductivité électrique des asphaltènes, suivie par la mouillabilité réalisable par un titrage conductimétrique du système tensioactif-roche/asphaltènes.

Notre travail se compose de quatre chapitres qui traiteront les points suivants :

- Le premier chapitre est consacré à l'étude des asphaltènes : de par leur composition, leur structure, leurs nombreuses propriétés et les différents facteurs influençant leur précipitation et leur floculation. Et des méthodes qui les caractérisent comme : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, l'analyse élémentaire et par résonance magnétique nucléaire.
- Dans le second chapitre, divisé en deux parties ou nous allons traiter dans un premier temps les tensioactifs : leur structure, les différentes classes qui les composent, leurs propriétés et leurs fonctionnalités. Et dans un second temps, nous allons aborder la mouillabilité, son rôle dans un réservoir pétrolier, les différents types de mouillage et ses différentes propriétés. Et les méthodes de caractérisation des tensioactifs comme : la chromatographie liquide, la résonance magnétique nucléaire et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.
- Nous allons exposer dans le troisième chapitre l'adsorption, ses types, son mécanisme d'action, les différentes lois qui la régissent et les paramètres l'influençant.
- Le chapitre quatre intitulé "synthèse des travaux antérieurs", qui résume quelques études en relation avec notre mémoire.
- Le chapitre cinq intitulé "méthodes de caractérisation et méthodologie", qui passe en revue les différentes méthodes utilisées dans les études citées dans la partie travaux antérieurs. Mais également, une partie qui décrit la démarche expérimentale regroupant l'extraction des asphaltènes, l'étude de l'adsorption des tensioactifs sur la roche réservoir et l'étude de la mouillabilité du complexe asphaltènes/roche par titrage de tensioactif

CHAPITRE I

Les asphaltènes

***L**e pétrole est un liquide noir à reflet verdâtre, visqueux plus léger que l'eau ; qui provient de la dégradation des matières organiques contenues dans la roche sédimentaire. Il est composé de quatre fractions : saturés, aromatiques, résines et asphaltènes. Et c'est ces derniers qui vont être abordés dans ce chapitre, car ils représentent un problème majeur dans l'industrie pétrolière. Non seulement, ils sont la cause du colmatage des puits pétroliers, mais aussi ils se déposent dans les pipelines et cela affecte grandement la qualité du pétrole et risque la fermeture du puits*

I.1 Définition des asphaltènes :

Par définition, les asphaltènes sont une classe résiduelle du pétrole, d'aspect brun noir solide, dur et cassant [1]. Ils ont été définis pour la première fois par J.B Boussingault en 1837 [2], quand il a remarqué qu'après distillation des bitumes un résidu se crée « l'asphalte », et une fois les composants de ce dernier séparés, la fraction résiduelle restant sous forme solide est nommée "asphaltènes".



Figure I-1 : Photo d'un échantillon d'asphaltènes.

Ils sont définis aujourd'hui comme des matériaux insolubles dans les solvants non polaires, et solubles dans les solvants polaires. Ils correspondent à la fraction lourde du brut avec un point de fusion variable entre 300°C et 400°C [3]. Ces derniers varient en quantité et en composition suivant la norme utilisée comme suit :

-Norme française AFNOR T 60-150 : (équivalente à la norme britannique IP 143-57 et à la norme allemande DIN 51-595) : les asphaltènes sont les constituants insolubles dans le n-heptane à sa température d'ébullition mais solubles dans le toluène chaud.

-Norme américaine ASTM D 893-69 : les asphaltènes représentent la fraction insoluble dans le n-pentane et soluble dans le benzène. La quantité d'asphaltènes ainsi extraite est supérieure à celle issue de l'application de la norme française du fait que selon cette dernière, une partie des résines est classée dans la fraction asphalténique de la norme américaine.

-Norme soviétique GOST 11858-66 : les asphaltènes sont les constituants insolubles dans l'éther de pétrole à sa température d'ébullition mais solubles dans le benzène chaud.

I.2 Composition chimique :

Les asphaltènes se composent principalement de carbone, d'hydrogène, d'azote, d'oxygène et de soufre, ainsi que de traces de vanadium et de nickel. Selon Speight et Moscopedis [4], l'origine géographique ne change en rien la composition élémentaire des

asphaltènes en carbone et en hydrogène (% carbone = $82\% \pm 3\%$, 50-75 d'atomes), (% hydrogène = $8.1\% \pm 0.7\%$, 60-90 d'atomes), correspondant à des rapports H / C ($1,15 \pm 0,05$) quasi constant. Cela est surprenant lorsque l'on considère le nombre de combinaisons moléculaires et élémentaires possibles impliquant les hétéro-éléments car la proportion de ces derniers varie avec des teneurs allant pour l'oxygène de 0.3% à 4.9% (1 à 2 atomes), et le soufre de 0.3% à 10.3% (1 à 2 atomes). Cette propriété admet que les asphaltènes sont précipités à partir du pétrole par des solvants hydrocarbonés. En revanche, la teneur en azote des asphaltènes a un degré de variation un peu moindre (0,6% à 3,3% aux cas extrêmes, 1 atome) [5, 6]. La proportion du vanadium, du nickel et du fer varie entre 150 et 1200 ppm [5] ; malgré une quantité peu élevée, ils engendrent des problèmes considérables comme la corrosion ou l'empoisonnement des catalyseurs lors des opérations de craquage catalytique par exemple.

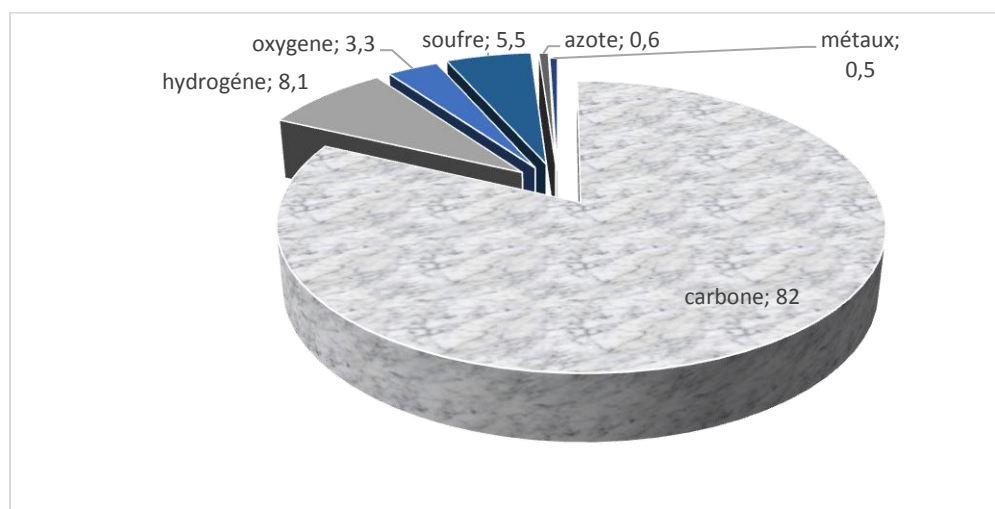


Figure I-2 : Composition élémentaire de l'asphaltènes.

Les rapports H/C, O/C et S/C déterminés par O. Leon et al. [6] ont permis la détermination de certaines caractéristiques des asphaltènes ; un rapport atomique H/C faible caractérise une structure chimique plus aromatique, alors qu'un rapport O/C et S/C élevé est caractéristique d'une structure riche en hétéroatomes. Ce dernier rapport induit sur les phénomènes d'agrégation car plus la structure est riche en hétéroatomes et plus la floculation sera rapide [7].

L'oxygène est situé dans les fonctions carboxyliques ($-\text{COOH}$), phénoliques ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) et cétoniques (R-CO-R_1) mais n'est généralement pas considéré situé principalement dans les systèmes cycliques hétéroaromatiques. Le soufre se trouve sous forme de composés thiophéniques comme le benzothiophène ($\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_2\text{S}$) et le dibenzothiophène ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}$) ou

sous naphthènebenzothiophènes. L'azote est sous forme d'acide carbazolique. Les métaux nickel et vanadium forment des complexes de type porphyrine.

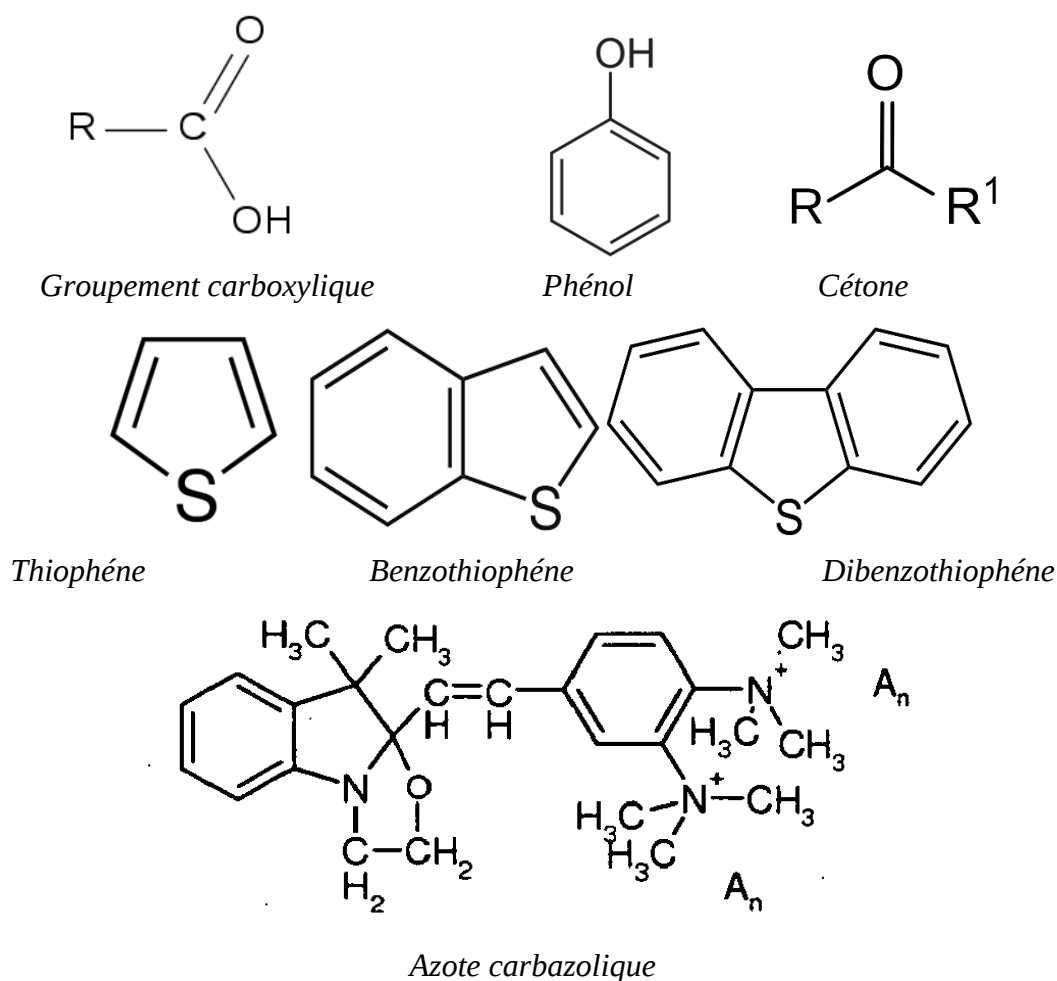


Figure I-3 : Différentes structures moléculaires.

I.3 Structure moléculaire :

Malgré les nombreuses recherches faites jusqu'à présent, les moyens d'analyse des asphaltènes dans leur milieu naturel (pétrole brut ou produits de raffinage) sont peu disponibles. Pour cette raison ; la plupart des analyses ont été menées sur des asphaltènes préalablement précipités. Une grande partie des informations disponibles sur les paramètres structuraux et le squelette carboné des fractions pétrolières et des asphaltènes a été dérivé d'études spectroscopiques d'asphaltènes isolés de divers pétroles et asphaltes naturels. Les données de ces études soutiennent l'hypothèse selon laquelle les asphaltènes vus structurellement, contiennent des systèmes condensés cycliques aromatiques polynucléaires portant des chaînes latérales alkyles. Les analyses aux rayons X et la détermination du poids

moléculaire ont pu déduire l'existence d'au moins deux types structuraux d'hydrocarbures différents au sein de la fraction d'asphaltènes, à savoir la fraction soluble et insoluble :

- La fraction soluble (chaîne aromatique condensée)
- La fraction insoluble (chaîne aromatique condensée liée de la tête à la queue avec des chaînes alkyles)

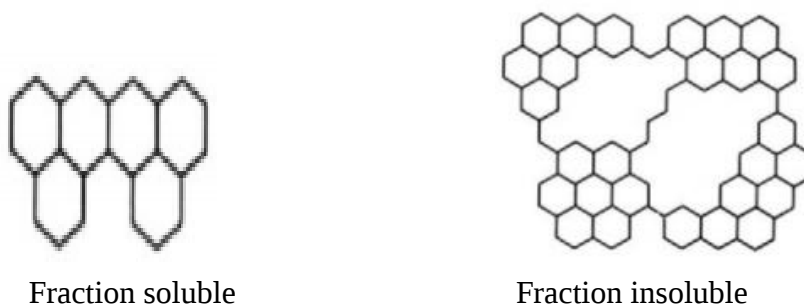
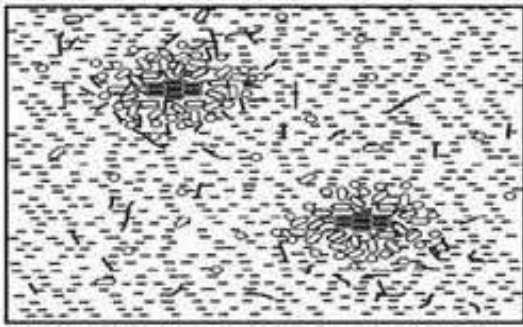


Figure I-4 : Structure d'hydrocarbure dans les asphaltènes.

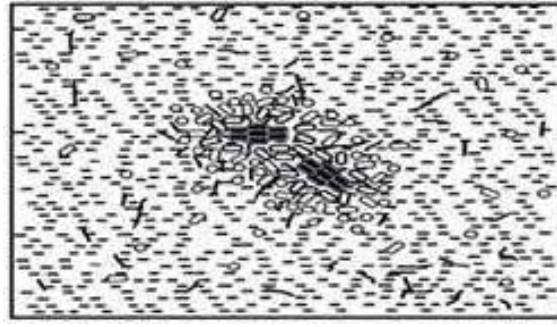
I.4 Comportement des asphaltènes

I.4.1 Modèle de Pfeiffer et Saal :

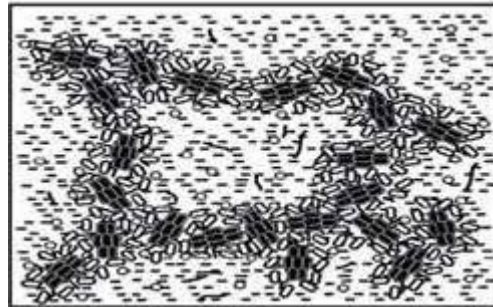
Afin de mieux comprendre le comportement des asphaltènes, un premier modèle a vu le jour en 1940 par Pfeiffer et Saal [8]. De leur point de vue, les asphaltènes sont des fractions insolubles reliées entre elles et forment des micelles entourées par des résines, des aromatiques et des naphténo-aliphatiques, qui s'arrangent par ordre de polarité décroissante formant des agrégats qui les stabilisent. Si la proportion en résines est suffisamment importante pour entourer toutes les particules d'asphaltènes, ces dernières sont stabilisées. Si cette proportion est trop faible, le système est instable et les micelles s'associent pour former de gros agrégats qui peuvent flocculer et précipiter, éventuellement. Leontaritis [9] a justifié que la stabilité des agrégats asphalténiques est attribuée aux résines. En effet, l'évolution de la structure asphalténique dépendrait du rapport entre les quantités d'asphaltènes et de résines. L'explication généralement admise est que le degré d'aromaticité et la proportion en hétéroatomes dans les résines jouent un rôle important dans la capacité de ces substances à favoriser la solubilisation des asphaltènes dans une huile. Ainsi, si les résines ajoutées sont moins aromatiques que les résines originales, les asphaltènes ne se dispersent pas [10].



a) Asphaltènes précipité.



b) agrégat.



c) formation du gel.

Figure I-5 : Modèle de la structure de pétrole proposé par Pfeiffer et Saal (1940) des molécules d'asphaltènes dans leur milieu naturel [8].

I.4.2 Modèle de Yen :

En 1967 Yen [11] a proposé un modèle décrivant la structure des asphaltènes qui est largement utilisé aujourd'hui, il peut être utilisé à deux échelles :

I.4.2.1 Microstructures (0.5-40Å) :

Elles se composent des éléments suivants :

I.4.2.2 Le feuillet (monomère) :

C'est l'élément de base de la structure, avec un poids moléculaire de 500 à 1000 u.m.a. Il est constitué de cycles aromatiques condensés (avec un nombre de cycles variant entre 4-10 cycles pour les systèmes simples et jusqu'à 20 cycles pour les plus complexes) ; portant des chaînes aliphatiques, des cycles naphthéniques ou encore des hétéroatomes [12].

La dimension moléculaire du feuillet est estimée de 11-17Å. Les chaînes aliphatiques reliant les différents groupements aromatiques sont constituées en moyenne de 4 à 6 atomes de carbone ; la taille du feuillet est de l'ordre d'un nanomètre [13];

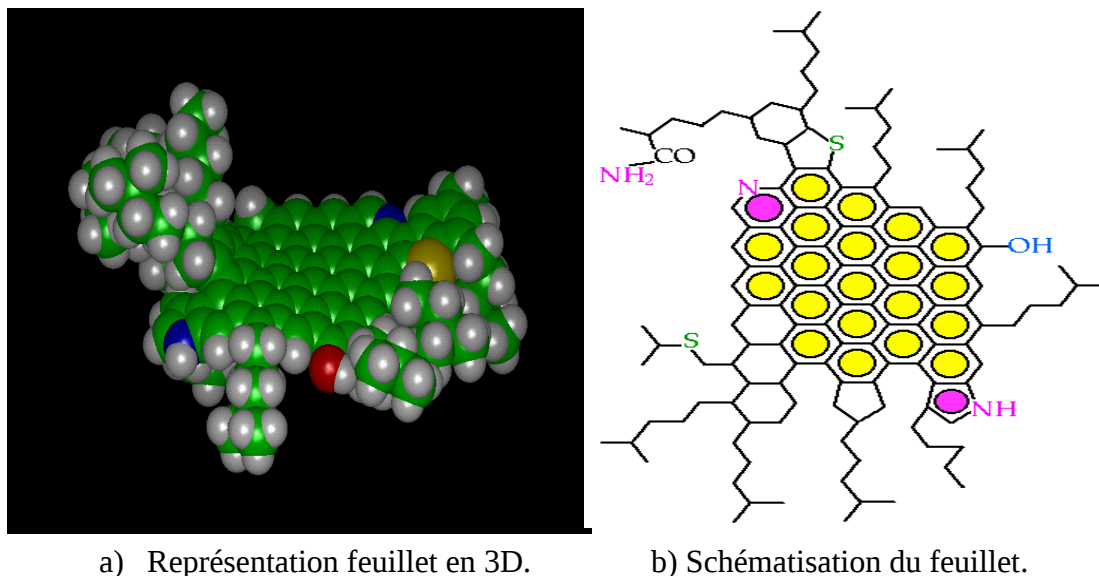


Figure I-6 : Représentation d'un feuillet asphalténique.

I.4.2.3 Particule :

C'est l'empilement de 3 à 5 feuillets par liaison π - π (liaison chimique covalente), d'un poids moléculaire de 10000 u.m.a. L'analyse par diffraction des rayons X a permis de déterminer la distance inter-feuillet qui est de 0.37nm, ainsi que sa hauteur. Reerink [13], en associant des mesures de viscosité à l'ultracentrifugation, et en utilisant un modèle de particule ellipsoïdale, propose une épaisseur de 1nm et un diamètre compris entre 7 et 11 nm pour les particules d'asphaltènes [14].

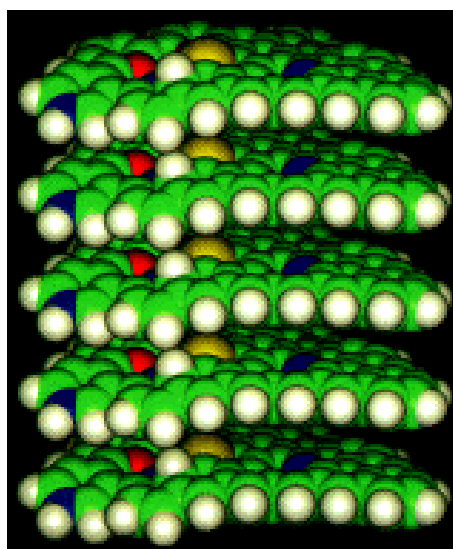


Figure I-7 : Représentation 3D d'une particule d'asphaltènes.

I.4.2.4 Micelle :

C'est le regroupement de 2 à 3 particules ;

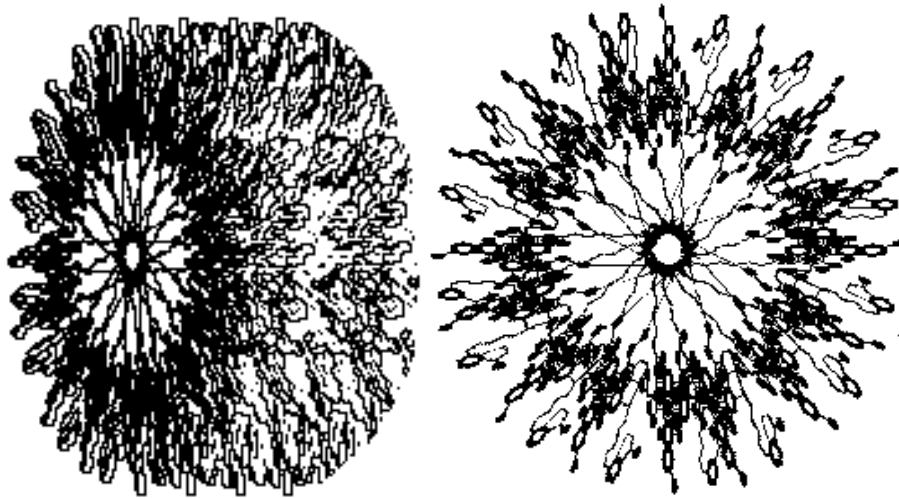


Figure I-8 : Représentation 2D et 3D d'une micelle asphalténique.

I.4.2.5 Macrostructure (40-2000Å) :

C'est l'agrégation de feuillets (3 à 5) qui conduit à la formation de particules qui elles-mêmes par association conduisent à la formation de macrostructure (micelle), dont la masse est de l'ordre de 10^5 à 10^6 u.m.a et de dimension verticale est de 28Å. Les interfactions qui vont assurer la cohésion de la structure sont de type :

- ❖ Liaisons chimique covalente π - π ;
- ❖ Liaisons hydrogène ;
- ❖ Liaisons des composés aliphatiques entre les chaines latérales ;
- ❖ Liaisons covalentes de coordination (anciennement appelées datives) entre métaux et groupements aromatiques (donneurs d'électrons/accepteurs d'électrons).

Un grand nombre de paramètres influence la formation des macrostructures : la taille, la forme, la structure des micelles mais surtout la polarité du milieu ; car s'il est polaire il y aura peu d'affinité avec les asphaltènes dont l'agrégation sera limitée. Par contre si le milieu est apolaire, les asphaltènes formeront des agglomérats de grande taille [15].

Cependant, il a été constaté des incertitudes majeures sur le modèle de Yen [16]: sur la structure, le poids moléculaire, les espaces et le nombre d'agrégation des asphaltènes. Et cela tient du fait que les mesures sur lesquelles sont fondées ces études ont été réalisées sur des asphaltènes séparés à l'état solide, alors que les propriétés physico-chimiques sont susceptibles de changer du puits pétrolier au laboratoire mais aussi selon la nature du milieu qui les solubilise.

Les travaux récents de Mullins datant de 2010 [17] ont permis l'amélioration du modèle de Yen ; avec un poids moléculaire moyen de 750 g/mol et un diamètre de 10-20 Å et possèdent sept noyaux aromatiques condensés et des chaînes hydrocarbonées au périphérique non interconnecté. Trois états sont connus : monomère, en accord avec le modèle de Yen ; le nano-agrégat (six agrégations de monomère) et les clusters constitués de huit nano-agrégats. Ces résultats sont obtenus à partir d'une concentration en asphaltènes 20 fois inférieure à celle de Yen. Ce modèle est appelé « Yen-Mullins modèle » [18].

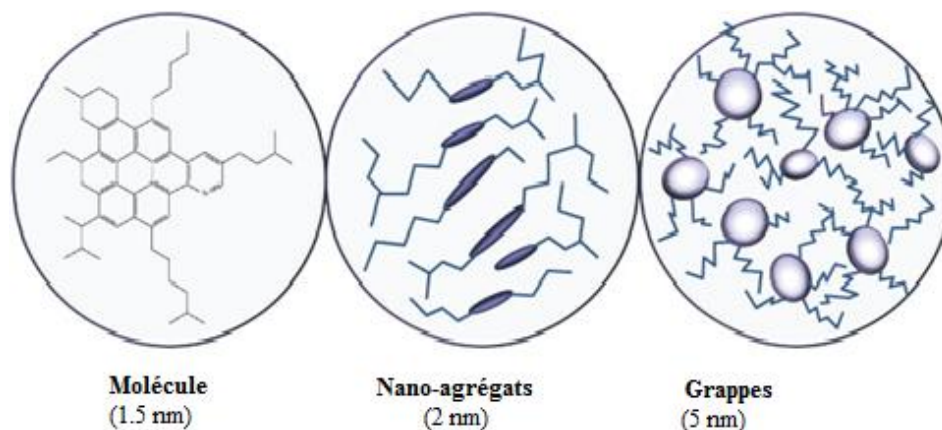


Figure I-9 : Modèle Yen-Mullins des particules asphalténiques [17].

I.5 Propriétés des asphaltènes :

I.5.1 Propriétés acido-basiques :

B.Siffert et al. [19] Ont démontré en 1982 que les asphaltènes ont des fonctions acido-basiques dues à la présence d'hétéroatomes. Ils sont présents en groupements acides formé par les fonctions carboxyliques et phénoliques (30% de la fraction complète), en groupements basiques formés par le groupement azoté et soufré (20% de la fraction complète) et 45% représente une fraction neutre. Les atomes d'oxygène peuvent se présenter sous forme de groupe hydroxyle suivant l'origine et se comporter comme des sites donneurs d'électrons favorisant ainsi les liaisons hydrogènes, ce qui confère aux asphaltènes un caractère acide. La solubilisation d'asphaltènes dépend du nombre de sites donneurs et accepteurs d'électrons présents [20].

I.5.2 Propriétés de surface :

Il est généralement admis que les asphaltènes sont dispersés colloïdalement dans le brut, par association avec les résines, formant des micelles qui minimisent l'énergie libre de surface des asphaltènes qui est très élevée due à leur polarité. E.Papirer [21] a pu démontrer que la

stabilité des asphaltènes est due aux charges électriques à sa surface, qui conduit à des transferts de charges entre les particules organiques et le solvant.

I.5.3 Propriétés colloïdales :

Certains auteurs [22], considèrent que des monomères d'asphaltènes peuvent s'associer en solution pour former des agrégats de composition atomique différente avec dans certains cas formation d'agrégats plus volumineux du fait de leur richesse en hétéroatomes ; par l'influence de la concentration, de la température, de la nature du solvant et de l'origine de l'échantillon d'asphaltène. Pour des concentrations (très faibles), une dissociation plus au moins complète des agrégats donnant une augmentation des molécules élémentaires d'asphaltènes.

Andersen et Speight [23] ont comparé ce comportement avec leur mesure calorimétrique, montrant qu'il y a formation des micelles sous une certaine concentration micellaire critique d'asphaltènes (CMC) et que la polarité joue un rôle dans cette formation, comme c'est connu pour les molécules de surfactants en solution. Dans la majorité des solvants, le seuil d'agrégation est très bas (moins de 1%), ce qui signifie que les agrégats d'asphaltènes existent déjà même dans les solutions diluées.

I.5.4 Propriétés électrocinétique :

Lorsqu'on soumet des particules d'asphaltènes dans une solution à un champ électrique elles se déplacent donc elles sont chargées. Bien que cette charge soit faible, elle peut modifier le seuil de floculation. Plus la charge est élevée, plus la suspension est stable. La conductivité des asphaltènes croît avec la concentration, la fréquence et la permittivité diélectrique du solvant qui est comprise entre 5 et 7. Et cette dernière est liée à la polarité et les molécules d'hétéroatomes des asphaltènes, car la présence de structures locales d'atomes d'azote ou d'oxygène donnerait naissance à des dipôles plus ou moins nombreux suivant la concentration des différents éléments. Les interactions entre ces dipôles feraient partie des forces attractives entrant en jeu dans le bilan des forces liées à la stabilité colloïdale [24].

I.6 Phénomène d'agrégation :

Des études récentes ont montré que les asphaltènes sont considérés comme des particules colloïdales dans le pétrole brut et que leur agrégation est due par l'intermédiaire de forces telles que les interactions entre les hétéroatomes polaires et les liaisons π des entités aromatiques. Ces particules ont la taille caractéristique de 2-5nm et sont lyophiles à l'égard des hydrocarbures aromatiques et des résines. Après les avoir absorbés, ils agissent comme agents péptisants pour les micelles d'asphaltènes, en inhibant la floculation entre les

molécules. Ces résines s'attachent à des micelles d'asphaltènes avec leurs groupes polaires et étirent leurs groupes aliphatiques vers l'extérieur pour former une couche de stabilisation stérique autour des asphaltènes en les maintenant en solution [26, 27].

L'introduction d'un solvant apolaire (agent peptisant) dans le pétrole brut entraîne un changement de concentration en résine. Cela entraîne la libération des sites actifs et permet aux particules d'asphaltènes de se rassembler et devenir plus grosses. C'est le modèle d'agrégation par stabilisation stérique. La nature et la forme de ces agrégats déterminent leurs effets sur le comportement des fluides pétroliers.

I.7 Flocculation :

Parmi les principales études faites sur les asphaltènes, celles traitant de leur compréhension à flocculer est la plus répandue. Les asphaltènes en solution, existent sous forme d'agrégats (association de plusieurs micelles) de la taille de $0.1\mu\text{m}$. En 1982 Hotier [25], montre que la flocculation s'accompagne d'une augmentation de la taille des agrégats d'asphaltènes en solution ($0.1\mu\text{m}$ à $3\mu\text{m}$). Le processus de flocculation peut être amorcé lorsqu'un composant flocculant (mauvais solvant) est ajouté au milieu, on observe un mécanisme d'agrégation progressive des asphaltènes. À l'approche du seuil de flocculation l'agrégation irréversible conduirait à la formation de structures fermées d'une taille finie et appelées vésicules qui sédimentent après quelques heures en fonction de la qualité et de la quantité du flocculant. La détermination du seuil de flocculation est un paramètre essentiel pour caractériser la stabilité d'un pétrole brut vis-à-vis de la flocculation et donc de la précipitation. L'approche dite « colloïdale », développée par Leontaritis [26], attribue aux résines le rôle de stabilisateur stérique des solutions d'asphaltènes. Cependant, l'expérience montre que les résines tout en étant un facteur important de stabilité de bruts ne sont pas pour autant ni les seules ni toujours nécessaires à assurer cette stabilité. En effet, les résines se comportent de manière similaire aux asphaltènes et en particulier elles portent les mêmes sites d'interaction spécifiques à la périphérie des molécules. Ainsi, elles participent à la formation des agrégats asphalténiques au même titre que les asphaltènes.

I.8 Micellisation :

La micellisation est un phénomène lié initialement au processus d'auto-association des particules : leurs noyaux aromatiques forment le cœur de la micelle tandis que leur partie naphthénique et aliphatique forment sa couche périphérique dans une solution aqueuse.

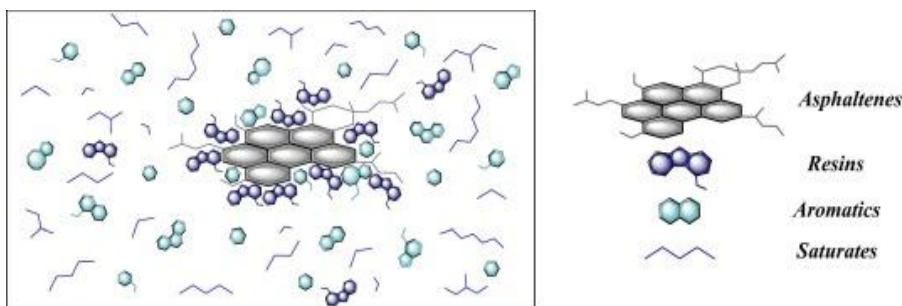


Figure I-10 : Représentation du phénomène de micellisation.

De nombreuses études portant sur la détermination de la concentration micellaire critique (CMC) des asphaltènes dans divers solvants organiques (le plus utilisé étant le toluène) sont rapportées dans la littérature. Elles sont généralement obtenues par des mesures de la tension superficielle ou interfaciale ou par microcalorimétrie. A des concentrations en dessous de la CMC, les asphaltènes sont à l'état moléculaire mais lorsque la quantité d'asphaltènes augmente, leur concentration augmente de manière proportionnelle jusqu'à atteindre une valeur limite : la CMC. A partir de cette dernière les asphaltènes ajoutés forment des micelles. Diverses investigations expérimentales ont montré que les micelles d'asphaltènes peuvent être présentes sous différentes formes : sphère, cylindre ou disque. La taille moyenne des micelles d'asphaltènes varie entre 10 et 25nm en fonction de la source d'asphaltènes, du solvant et des paramètres thermodynamiques [27].

I.9 Précipitation et dépôt des asphaltènes :

La déposition probable commence avec la précipitation d'asphaltènes, provoquée par différents processus qui peuvent modifier la solvabilité ou la dispersibilité des constituants asphalténiques. Il est généralement admis que les molécules d'asphaltènes s'auto-associent par le biais des forces de Van Der Waals principalement, et par les liaisons hydrogène entre les entités polaires et par les interactions électrostatiques entre les charges moléculaires ; formant de grands flocons qui ne peuvent se dissoudre dans le brut. Ceci est clairement évident lors du changement des conditions du réservoir (pression, température, pH, salinité) : qui peut changer la densité du pétrole brut suffisamment pour que les constituants de l'asphaltène se séparent de la charge d'alimentation, précipitent et floculent ; ou lors de l'injection de produit étranger (solvant, acide, gel, etc.) qui diminue la solubilité du réservoir pétrolier, il dépeptise les particules asphalténiques, elles coagulent et précipitent.

La formation de dépôt asphalténique constitue l'un des problèmes les plus fréquents liés à la production de pétrole brut depuis de nombreuses années. La perte de capacité des réservoirs, la réduction de la productivité des puits de pétrole et le bouchage des canalisations

de transport, des installations de production et le dysfonctionnement de l'équipement de raffinage sont quelques-unes de ses conséquences. Ce dépôt n'a pas de rapport avec la quantité d'asphaltènes dans un brut, quelques huiles avec un taux faible de 1% d'asphaltènes par exemple formeront plus de dépôt qu'une huile avec 10%, tandis que pour une autre huile contenant 17% poids d'asphaltènes aucune déposition n'a été remarquée grâce à la forte quantité des résines (29% poids) présentes.

I.9.1 Précipitation irréversible :

Leontaritis et Mansoori [26] ont traité la précipitation des asphaltènes comme un processus irréversible puisque les asphaltènes précipités ne pouvaient pas être re-dissous. Ces chercheurs arguent du fait qu'il y aurait une polycondensation chimique irréversible qui se produit une fois que les asphaltènes précipitent. Abedi et al. [28] Ont observé la précipitation irréversible d'asphaltènes à des températures et des pressions élevées (500-750 K et 3-7 MPa), ou en présence de catalyseur. Les asphaltènes peuvent réagir avec ces derniers en s'adsorbant sur leur surface, forment du coke qui précipite et flocule.

I.9.2 Précipitation réversible :

Romos et al. [29] Ont vérifié que le processus de précipitation et de dissolution des asphaltènes est réversible en présence d'ultrasons. Ces chercheurs ont également observé la dissolution des asphaltènes précipités dans un mélange pétrole/n-heptane suite à l'ajout de toluène. Rassamnada [30], Chung et al. [31] Ont observé qu'à température ambiante la précipitation est partiellement réversible avec la composition.

I.10 Paramètres influençant la stabilité des asphaltènes :

I.10.1 Effet des résines :

Les résines font l'objet de plusieurs études, de ce fait de nombreuses caractéristiques et propriétés ont pu leur être attribuées. Ils sont considérés comme des composés homologues des asphaltènes, avec un noyau plus petit mais des chaînes alkyles plus longues et comportant moins d'hétéroatomes. De ce fait leur structure moléculaire est moins condensée donc une masse moléculaire plus petite. On recense un rapport H/C moyen de $1,5 \pm 0,1$, les résines sont donc plus hydrogénées que les asphaltènes et elles sont solubles dans les alcanes mais insolubles dans les bases et les acides [31]. Généralement, elles agissent comme agents peptisants car elles permettent de maintenir les asphaltènes en solution en offrant une transition en les asphaltènes (polaires) et les fractions relativement non polaires dans le pétrole. Leur séparation du pétrole brut conduit à la précipitation des asphaltènes. Murzakov et al. [32] Ont constaté que l'ajout de résine (2-8% en poids) diminue la quantité d'asphaltènes

précipités par le n-heptane. Cependant, Hammani et al. [33] ont mesuré le point du début de précipitation des asphaltènes à la température ambiante et à la pression (690 KPa) et ont constaté que l'addition des résines à une teneur élevée au fluide de pétrole a augmenté de manière significative le point de début de précipitation d'asphaltènes par n-C₅. L'effet de la résine sur la précipitation des asphaltènes dépend de la nature, du moment dipolaire de la résine et de la nature et de la composition du brut.

I.10.2 Effet de la température et la pression :

Les paramètres thermodynamiques sont parmi les facteurs les plus influents sur la stabilité de sorte qu'ils jouent un grand rôle dans leur floculation. Plusieurs études ont démontré l'effet de la température, Ho et Briggs [34], Andersen et Birdi [35] ont suggéré un mécanisme pour décrire le comportement des asphaltènes. Selon eux, la stabilité du brut diminue avec l'augmentation de la température car cette dernière fait baisser la quantité de résine et d'asphaltène "légers" (fraction d'asphaltènes C7) présent dans le mélange, alors que la quantité d'asphaltènes "lourds" (molécules polyaromatique au caractère très condensé) augmente. De même que Speight, [36] qui a observé que la taille moyenne des particules d'asphaltènes dilués dans certains solvants (n-pentane et n-heptane) diminue à mesure que la température augmente résultant de la désagrégation des unités élémentaires.

Il a été observé qu'au-dessus du point de bulle, la baisse de pression provoque l'augmentation du taux de déposition des asphaltènes. Et cela revient du fait que cette diminution provoque l'expansion du brut ; ce qui diminue sa masse volumique et conduit les résines à se détacher des particules asphalténiques et remonter alors que ces dernières vont créer de fortes forces d'interactions entre elles qui auront tendance à s'agréger, floculer et se déposer. Et quand la pression augmente, la stabilité des asphaltènes diminue, car l'augmentation de cette dernière affecte la densité du liquide à condition qu'il n'y ait aucun changement dans la composition de l'huile.

I.10.3. Effet de la nature du solvant :

De nombreux travaux ont été menés afin de déterminer l'effet de solvants sur la stabilité des asphaltènes. Les solvants sont souvent utilisés afin de minimiser la précipitation et la floculation des asphaltènes, mais aussi afin de diluer les dépôts des résidus pétroliers, des échantillons avant le titrage avec le floculant pour déterminer le seuil de la floculation et l'instabilité des asphaltènes. Kevin et al. [37] ont étudié l'effet des solvants sur la floculation et ont montré que la stabilité des asphaltènes dans un mélange brut-solvant diffère d'un solvant à un autre ; et cela est dû au milieu car moins le milieu est aromatique plus grands sont les flocons et aussi à la concentration du solvant et des asphaltènes.

D'autres travaux de Kokal et son équipe [38] ont permis de calculer la quantité d'asphaltènes précipités quand des huiles pétrolières (teneur en asphaltènes : 13-21% en poids) qui ont été titré avec divers solvants paraffiniques (n-pentane à n-heptane). Ils ont observé une diminution de la quantité d'asphaltènes précipités quand le nombre de carbone de l'alcane augmente et augmente avec l'excès de n-alcane, et le même résultat a été observé par Rassamdana et Sahimi [39] qui ont mesuré la quantité précipitée d'asphaltènes d'un pétrole brut iranien en utilisant les n-alcane avec un nombre de carbone qui varie de 5 à 10, à 20C° et à pression atmosphérique

Ainsi certaine étude [40], ont déterminé les critères d'un bon solvant :

- Amphiphile, avec une chaîne d'environ six atomes de carbone, présentant une structure plane qui favorise les liaisons de type $\pi - \pi$.
- Un groupe polaire très acide présent sur le noyau aromatique.
- Jouir de beaucoup de sites donneurs et accepteurs d'électrons, favorisant les transferts de charges entre les particules solides et liquides (asphaltènes-solvants), par rapport aux échanges existant entre les particules liquides.

I.10.4. Action des ions métalliques :

L'action des sels et particulièrement des chlorures métalliques sur les asphaltènes sont connus depuis longtemps et le chlorure ferrique en particulier, qui a une solubilité relativement importante en milieu hydrocarbure provoquant une floculation rapide des asphaltènes. Bien que le mécanisme précis de cette précipitation ne soit pas parfaitement défini, il est important de constater que des corps ionisables peuvent provoquer la floculation des asphaltènes [31].

CHAPITRE II

Tensioactifs et mouillabilité

*L*orsque deux phases non miscibles sont en contact, il se crée ce qu'on appelle une tension interfaciale ; une tension qui peut être rompue par l'ajout d'un tensioactif. C'est ce qui va être abordé dans un premier temps dans ce chapitre, il sera question d'expliquer qu'est-ce qu'un tensioactif, ses différentes classification et fonctionnalités. Mais on ne peut aborder les tensioactifs sans parler de la mouillabilité car si la tension de surface change, les propriétés de mouillage d'une surface sont également affectées. Et c'est ce qui va être abordé dans un second temps, nous verrons les différents rôles de la mouillabilité dans les réservoirs pétroliers et les lois qui régissent cette science.

II.1 Définition :

Un tensioactif ou surfactif ou agent de surface ou encore surfactant est une molécule amphiphile qui présente une partie hydrophile « tête polaire », soluble dans les milieux aqueux et d'une partie lipophile « queue apolaire », insoluble dans l'eau. C'est l'antagonisme de cette structure qui lui confère sa fonction d'abaisser la tension superficielle et interfaciale entre deux phases immiscibles et d'augmenter la capacité de mouillage d'un liquide. Ils peuvent être d'origine naturelle : végétale ou animale elle peut provenir du soja, des jaunes d'œufs et des graisses animales ou d'origine synthétique issue principalement de la pétrochimie comme de l'éthylène, du propylène et des oléfines. Les tensioactifs sont répandus dans divers domaines de la vie courante : cosmétique, alimentaire, entretien, médical, peinture, lubrification et en synthèse chimique. Ils peuvent jouer le rôle d'agent émulsifiant, moussant, détergent, épaississant, solubilisant et mouillant.

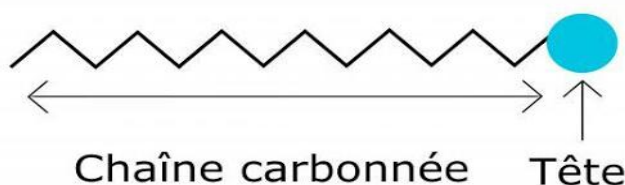


Figure II-1 : Schéma d'une molécule de tensioactif.

II.2 Classification des tensioactifs

On peut classer les tensioactifs selon différents critères qui sont : la nature de la tête polaire, la nature de la chaîne hydrophobe et la longueur de la chaîne hydrophobe.

II.2.1 La nature de la tête polaire :

Selon la nature de la tête, ils sont divisés en quatre grandes classes :

II.2.1.1 Anioniques :

Ils sont les premiers de l'histoire et les plus utilisés de nos jours. En milieu aqueux, ils se dissolvent pour donner naissance à des ions chargés négativement. Ils peuvent être sensibles au pH du milieu et ont l'inconvénient de former des agrégats insolubles dans l'eau en présence d'ions métalliques. Ils peuvent être divisés en trois catégories :

- Les savons : dont la partie hydrophile est un sel de sodium ou potassium d'un acide carboxylique $R-COO^- M^+$, résultant de la saponification des triglycérides d'origine végétale ou animale ;

- Les composés sulfonés $\text{RSO}_3^- \text{Na}^+$: les plus connus sont les alkyl benzène sulfonates linéaires (LAS) ou ramifiés. Ils entrent dans la fabrication des pesticides en améliorant l'efficacité de traitement de lavage du sol et des détergents.
- Les composés sulfatés : qui proviennent de la sulfatation de l'alcool. Leurs intérêts résultent du fait dans la possibilité de synthétiser une large gamme de molécule à l'hydrophobicité variable en fonction de la longueur de la chaîne (12-18 carbones) et du fait d'avoir un pouvoir moussant très élevé. Le plus connu est le SDS dérivé du dodécanol [41].

II.2.1.2 Cationiques :

En milieux aqueux, ils se solubilisent pour donner naissance à des ions chargés positivement, et contrairement aux premiers, ils sont peu moussants et peu détergents. On les emploie le plus souvent pour réduire l'électricité statique des tissus. Ils peuvent être divisés en deux catégories :

- Les composés aminés : de type sel d'amine grasse ou d'ammonium quaternaire $\text{RN}^+(\text{CH}_3)_3, \text{X}^-$ qui constituent la classe la plus importante tel que le bromure de dodécyl triméthyl ammonium (DTAB). En raison de leurs toxicités et d'une chaîne alkyle courte, ces tensioactifs sont généralement utilisés dans des applications particulières qui font appel à leurs propriétés bactéricides et fongicides et à leurs capacités de s'adsorber sur des surfaces chargées négativement (cellulose, protéines, pigments ...).
- Les bicaténaires : ils sont presque exclusivement des dérivés d'amines telles que les sels d'ammonium et les sels de pyridinium et d'imidazolium. Les plus utilisés sont les sels d'ammonium quaternaires de type $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n \text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{X}^-$. La longueur de leurs chaînes alkyles leur confère une adsorption sur divers surfaces chargées négativement comme celles des métaux, plastiques et membranes cellulaires. Par ailleurs, en raison de la forte hydrophobicité liée aux deux chaînes aliphatiques, les tensioactifs bicaténaires possédant une double chaîne symétrique présentant des CMC très faibles (10^{-5} - 10^{-10} mol/l) avec une solubilité très basse.
- Les aminoxydes : R_3NO , ils se comportent comme tensioactifs cationiques à $\text{pH} < 6,5$ par fixation sur l'azote d'une charge positive en excès. Ils sont utilisés comme stabilisateurs de mousse et sont biodégradables, par contre ils ont l'inconvénient de libérer au cours du temps des amines irritants [45, 46].

II.2.1.3 Amphotères :

Appelés aussi tensioactifs zwitterioniques, ils possèdent sur la partie hydrophile à la fois une charge positive et une charge négative. Leur comportement change selon le pH de la solution dans laquelle ils sont solubilisés : anioniques à pH alcalin et cationiques à pH acide et en milieux neutre, ils portent les deux charges qui se neutralisent. De ce fait, ils sont compatibles avec les autres tensioactifs, dont ils améliorent parfois les caractéristiques. Ce sont de très bons agents mouillants, détergents, un peu bactéricides et non agressifs ou irritants. Les bétaines représentent la classe la plus utilisée, tels que les sulfobetaines [42].

II.2.1.4 Non-ioniques :

Cette classe de tensioactifs est la plus récente, ils sont caractérisés par une tête hydrophile non chargée et ne se dissocient pas en solution. L'hydrophilie de leur tête provient de la fonction hydroxyle (R-OH) ou éther (R-O-R) qui ont une forte affinité avec l'eau et sont insensibles aux variations de pH. Ils sont divisés en deux catégories :

- Les dérivés de diols (éthylène glycol, propylène glycol) à liaison ester, éther (alkylphénol polyoxyéthylénés), amide ou amine.
- Les polyols tels que le glycérol (ex : polyglycérol polyricinoléat, additif alimentaire émulsionnant), le sorbitol (ex : monooléate de sorbitane, additif alimentaire stabilisant), les mono et polysaccharides (ex : lauryl polyglucosides, soin de la peau) [43].

II.2.2 La nature de la chaîne hydrophobe :

On doit cette classification à l'introduction de certains hétéroatomes dans la partie hydrophobe du tensioactif, qui peut lui conférer des propriétés particulières :

II.2.2.1 Hydrocarbonés :

En général pour qu'une molécule ait un pouvoir tensioactif, il faut que la chaîne hydrocarbonée comporte entre 6 à 18 atomes de carbone. En dessous de cette valeur, la partie hydrophile n'apporte pas un effet hydrophobe assez important. Par contre, si la chaîne comporte plus de 18 carbones, c'est la solubilité dans l'eau qui devient limitée [44].

II.2.2.2 Siliconés :

Ce type de tensioactifs est souvent composé de polymères polysiloxanes. La présence d'atomes de silicium apporte une hydrophobie supplémentaire par apport à l'atome de carbone [45]. C'est des agents très utilisés dans l'industrie pharmaceutique et cosmétique en

raison d'un faible coût et d'avantage technologique, ils peuvent être utilisés dans les émulsions avec une large variété d'adjuvant.

II.2.2.3 Fluorocarbonés :

Ces molécules comportent au moins un ou plusieurs atomes de fluor dans la partie hydrophobe. Si la chaîne ne comporte que des atomes de fluor, on parle alors de chaînes perfluor ou fluorocarbonée. L'intérêt de substituer des atomes d'hydrogène par des atomes de fluor dans la partie hydrophobe réside dans les propriétés spécifiques du fluor, telles que la taille atomique plus élevée que celle de l'hydrogène, la faible polarisabilité qui conduit à de faibles interactions et une forte activité de surface. Ainsi, la valeur de la CMC des tensioactifs fluorocarbonés est plus faible que leurs homologues hydrocarbonés car ils sont plus hydrophobes. Ces composés sont inertes d'un point de vue biologique et montrent une forte capacité à solubiliser les gaz. Par ailleurs, ils sont actifs à de faibles concentrations comparés à leurs homologues hydrogénés [51, 52].

II.2.2.4 Hybrides :

Ce terme désigne des molécules amphiphiles qui comportent deux groupes hydrophobes de nature différente. L'un peut être une chaîne hydrocarbonée par exemple et l'autre une chaîne perfluorée. Malgré les propriétés performantes de ce type de système, souvent les mélanges contenant ce genre de chaîne posent le problème de démixtion. Pour remédier à ce problème, la synthèse des tensioactifs hybrides seraient une bonne alternative [46].

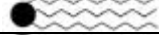
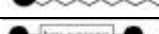
II.2.3 Longueur de la chaîne hydrophobe :

Cette propriété permet de classer les tensioactifs en agents mouillants (C_8 - C_{10}), détergents (C_{12} - C_{16}), émulsionnants ou adoucissants (C_{18} - C_{22}) [47].

II.3 Structure des tensioactifs :

On peut diviser les tensioactifs selon leur structure, ou selon ce qu'elle comporte, une ou plusieurs chaînes alkyles et une ou plusieurs têtes polaires ou encore les deux à la fois. La structure la plus courante est la monocaténaire [48]. Le tableau suivant donne une idée de ces différentes structures :

Tableau II-1 : Les différentes structures des tensioactifs.

Structure du tensioactif	Nom
	Monocaténaire
	Bicaténaire
	Tricaténaire
	Bolaforme simple
	Bolaforme double chane
	Géminés

II.4 Propriétés des tensioactifs :

II.4.1 Tension de surface :

La tension superficielle est un phénomène physico-chimique lié aux interactions moléculaire des fluides. Son origine réside dans la distribution anisotrope des forces d'attraction subies par les molécules d'un liquide à sa surface de contact avec l'air. Au sein d'un liquide (pur), toute molécule est soumise de la part des autres à des forces attractives dont la résultante est nulle. En revanche, les molécules à la surface subissent des forces d'attraction nette dirigée vers l'intérieur du liquide. La couche superficielle va donc avoir tendance à s'enfoncer en comprimant le liquide, une couche mince sera formée qui va générer une tension élastique tout au long de la surface.

La tension superficielle est la tension qui existe à l'interface d'un liquide et d'un gaz résultante des forces intermoléculaires à l'intérieur du liquide et de la surface ; par contre la tension interfaciale est la tension existante entre l'interface de deux liquides non miscibles ou entre un liquide et un solide. De par leur structure amphiphile, les tensioactifs sont capables de s'adsorber sur tous les types d'interfaces et d'abaisser la tension interfaciale en réduisant l'énergie libre de surface (ou de l'interface), mais encore faut-il que le surfactif possède des affinités polaires et apolaires relativement équilibrées mais pas obligatoirement égale. La tension interfaciale (ou superficielle) est également une mesure de la différence de nature de deux phases se rencontrant à l'interface (ou en surface). Plus la dissemblance dans leur nature est grande, plus la tension interfaciale (ou superficielle) entre elle est grande [49].

II.4.2 Adsorption :

L'adsorption est un phénomène de surface se produisant à différents types d'interface air-liquide, solide-liquide ou même liquide-liquide. Les tensioactifs ont la capacité de s'adsorber

à ces interfaces, qui produisent une diminution de l'énergie libre du système et cela conduit d'une part, à une diminution des forces de liaison aux interfaces du système et d'autre part, à la stabilisation des interfaces par formation d'une monocouche adsorbée. Ces deux facteurs provoquent l'abaissement de la tension interfaciale du solvant et de sa mouillabilité.

II.4.3 Adsorption à l'interface solide/liquide :

Les tensioactifs s'adsorbent sur les surfaces solides grâce à la liaison hydrophobe, à l'interaction électrostatique, à l'interaction acide-base, à la polarisation des électrons et aux forces de dispersion. La liaison hydrophobe se produit entre la queue de tensioactif hydrophobe et la surface solide hydrophobe (adsorption tête avec structure monocouche) ou, entre les queues hydrophobes du tensioactif adsorbé sur la surface solide hydrophile et les queues hydrophobes du tensioactif provenant de la phase liquide (adsorption tête avec structure bicouche). L'adsorption de l'agent de surface sur les surfaces solides est généralement décrite par des isothermes d'adsorption [50].

II.4.3.1 Adsorption interface liquide/liquide ou liquide/gaz :

Les molécules de tensioactif reposent à plat sur la surface à une très faible concentration. Les molécules tensioactives augmentent avec l'augmentation de leur concentration et les queues des tensioactifs commencent à s'orienter vers le gaz ou le liquide non polaire, car il n'y a pas assez d'espace pour que les molécules de tensioactifs reposent à plat sur la surface. Les molécules de tensioactifs s'adsorbent à l'interface et forment une monocouche jusqu'à ce que la surface soit complètement saturée, moment auquel les molécules de tensioactif commencent à former des structures auto-assemblées dans le liquide [51].

II.4.4 Concentration micellaire critique (CMC) :

C'est la concentration de tensioactif en solution, au-dessus de laquelle l'interface est saturée et que les micelles se forment spontanément abaissant la tension de surface graduellement. Au-delà de cette valeur, il y a plus formation de micelle et donc la tension superficielle n'est plus modifiée. A faible concentration, les tensioactifs sont dispersés dans l'eau à l'état de monomère (s'adsorbent préférentiellement à l'interface eau/air), mais au fur et à mesure que cette concentration augmente, l'interface se sature en molécules de tensioactifs qui vont tendre à minimiser la surface de contact avec la solution (afin de réduire son énergie libre et être plus stable) en formant des agrégats (micelles : 1nm-1µm). La micellisation résulte d'un équilibre entre les forces attractives de la partie apolaire et répulsives de la tête polaire des tensioactifs. Elle est responsable d'une propriété fondamentale des tensioactifs : le phénomène de solubilisation.

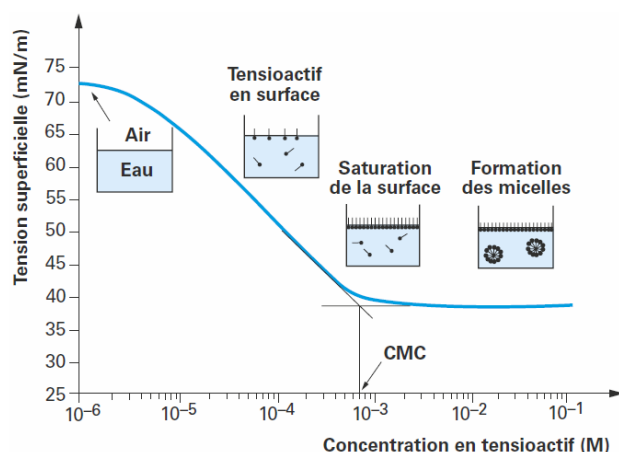


Figure II-2 : Représentation graphique de la micellisation.

Les micelles s'organisent en fonction de la nature du solvant : dans l'eau par exemple, elles sont dites « directes » lorsque les extrémités hydrophobes sont tournées vers l'intérieur par des forces attractives tandis que les extrémités hydrophiles forment l'interface de la micelle avec le solvant par des forces répulsives. Et « inverses » lorsqu'elles sont dans un solvant gras, l'arrangement est inversé. Les propriétés des micelles (taille, forme, C.M.C.) ainsi que le mécanisme d'association micellaire sont déterminés par les caractéristiques structurales des parties hydrophiles et lipophiles, par sa concentration, par la pression, par la température et par la présence d'additifs divers (sel, alcool, etc.)

Tableau II-2 : Les différentes formes de micelles.

Forme micellaire	Structure
Sphérique	
Cylindrique	
Vésiculaire	
Lamellaire	
Micelle inverse	

La détermination de la concentration micellaire critique permet d'évaluer l'efficacité et la performance du tensioactif, mais aussi de le caractériser ; car de nombreuses propriétés de solutions tensioactives changent de manière brutale à la CMC (tension de surface, conductivité électrique, pression osmotique, et la diffusion de lumière). Plusieurs méthodes permettent cette mesure, il en existe plus de 71 [52]; parmi les plus utilisées : la tensiométrie, la conductimétrie, la spectrophotométrie et la spectroscopie d'absorption UV-Visible.

II.4.4.1 Paramètres influençant la CMC :

II.4.4.1.1 Température :

L'effet de la température dépend du surfactant, s'il est non ionique l'augmentation de la température cause une destruction des liaisons hydrogène avec l'eau et donc une déshydratation du groupement hydrophile, ce qui favorise la micellisation et de ce fait une diminution de la CMC. Cet effet est moins prononcé pour les surfactants ioniques pour lesquels une croissance de la température montre un faible effet sur l'augmentation de la CMC. En règle générale, l'augmentation de la température entraîne une diminution de la CMC dans un premier temps jusqu'à une valeur minimum, puis elle augmente [53].

II.4.4.1.2 Longueur de la chaîne lipophile :

Plus la longueur de la chaîne augmente (environ jusqu'à 16 carbones) et plus la CMC diminue pour des surfactants ioniques dans un milieu aqueux, et l'addition d'un groupement méthylène divise par deux la CMC. Cette variation est plus prononcée pour un surfactant non ionique et zwitterionique et l'addition d'un groupement méthylène réduit la CMC à environ un vingtième de sa valeur initiale. Mais en règle générale si le groupe hydrophobe dépasse les 18 carbones la CMC reste inchangée.

Dans le cas où la chaîne hydrophobe contient des doubles liaisons C=C, le tensioactif a généralement une CMC supérieure à son homologue à chaîne linéaire ou saturée. L'introduction d'un groupe polaire tel que O ou OH dans la chaîne hydrophobe provoque généralement une augmentation significative de la CMC en milieu aqueux ou ayant environ la moitié de l'effet qu'ils auraient eu sur le CMC si le groupe polaire était absent [54].

II.4.4.1.3 Nature du groupement hydrophile :

Pour une série de tensioactifs possédant la même longueur de la partie hydrophobe, les valeurs de CMC des tensioactifs ioniques et zwitterioniques sont plus élevées que celles des

tensioactifs non ioniques. Ceci est dû à l'existence de fortes interactions électrostatiques répulsives entre les têtes polaires défavorisant la micellisation pour les tensioactifs ioniques et zwitterioniques contrairement aux tensioactifs non-ioniques pour lesquels il existent des interactions électrostatiques répulsives faibles entre les têtes polaires favorisant la micellisation en plus des effets stériques sur la tête polaire [53].

II.4.4.1.4 Nature du contre ion :

En règle générale, le degré d'association entre la micelle et le contre-ion est reflété par la CMC, ainsi une augmentation de ce degré entraîne une stabilité des micelles et donc une diminution de la CMC. Plus le rayon hydraté du contre-ion est grand, plus le degré d'association est faible, cela augmente la CMC. Par contre une augmentation de la teneur en électrolytes dans la solution entraîne une augmentation du degré d'association.

Dans le cas des surfactants ioniques, la nature du contre-ion est régulée par sa charge et sa polarité car plus la polarité et la charge sont élevées, plus le rayon entre la tête polaire et le contre-ion est petit ; et cela crée des liaisons ioniques fortes. Le tensioactif devient moins polaire et alors la micelle ionique tend vers un caractère plus non-ionique et la CMC est abaissée. L'augmentation de la densité de charge de la surface de la tête hydrophile diminue le degré d'association et donc la CMC diminue. En comparant des tensioactifs de différents types structuraux, la valeur de la CMC n'augmente pas toujours avec la diminution du degré de liaison du contre-ion bien au contraire car sa diminution est principalement due à l'hydrophobicité accrue du tensioactif en raison de l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle. [53]

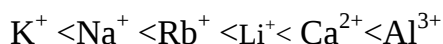
II.4.4.1.5 Electrolytes :

En solution aqueuse, la présence d'électrolytes provoque une modification de la CMC, cette modification correspond à la propriété qu'à un ion à ordonner ou désordonner l'organisation des molécules d'eau autour du tensioactif. L'effet étant plus prononcé pour les tensioactifs anioniques et cationiques que pour les tensioactifs zwitterioniques, et plus prononcé pour les zwitterioniques que pour les non ioniques. L'effet total d'un électrolyte correspond au rapport de charge sur rayon.

Pour la tensioactifs non ioniques, l'effet de la CMC dépend de la charge/ rayon, ainsi l'ordre d'efficacité dans la diminution de la CMC est comme suit :



Pour les tensioactifs cationiques, l'ordre d'efficacité de la charge/ rayon dans la diminution de la CMC est :



La diminution de la CMC est principalement due à la diminution de l'épaisseur de l'atmosphère ionique entourant les groupes de têtes ioniques en présence d'électrolytes et la répulsion électrique conséquente diminuée entre eux dans la micelle [55].

II.4.4.1.6 Additifs organiques :

De petites quantités de matières organiques peuvent produire des changements marqués de la CMC dans les milieux aqueux. Étant donné que certains de ces matériaux peuvent être présents sous forme d'impuretés ou de sous-produits de la fabrication de tensioactifs, leur présence peut provoquer des différences significatives dans les tensioactifs commerciaux supposés similaires. Une connaissance des effets des matériaux organiques sur la CMC des tensioactifs est donc d'une grande importance tant à des fins théoriques que pratiques. Pour comprendre les effets produits, il est nécessaire de distinguer deux classes de matières organiques qui affectent nettement les CMC :

Classe I : ces matériaux affectent la CMC en étant incorporés dans la micelle. Ils sont généralement polaires tels que les alcools et les amides. Ils affectent la CMC à de faibles concentrations en phase liquide. Les membres à chaîne courte sont absorbés dans la partie externe de la micelle proche de l'interface eau-micelle, par contre les membres à chaînes longue sont absorbés dans la partie externe du noyau entre le surfactant et la molécule. La diminution de la CMC est plus grande pour les composés à chaîne droite que pour les composés à chaîne ramifiée, et augmente avec la longueur de la chaîne à un maximum lorsque la longueur du groupe hydrophobe de l'additif se rapproche de celle du tensioactif. Cela explique également l'effet plus important des additifs sur la CMC contenant des groupes hydrophobes approximativement de la même longueur que ceux des molécules de tensioactif, car dans cette condition une interaction maximale entre les groupes hydrophobes de l'additif et le tensioactif est obtenue.

Classe II : ces matériaux affectent la CMC en modifiant les interactions solvant-tensioactif. Ils modifient l'interaction de l'eau avec les molécules de tensioactifs en modifiant la structure de l'eau et sa constante diélectrique. Ils peuvent augmenter le degré d'hydratation du groupe hydrophile qui s'oppose à la micellisation et donc augmentent la CMC mais aussi ils augmentent l'entropie du système lors de la micellisation en la diminuant. Les membres de cette classe comprennent l'urée, le formamide, le N méthylacétamide, les sels de guanidinium, les alcools à chaîne courte, les esters hydrosolubles, le dioxane, l'éthylène glycol et d'autres

alcools polyhydriques tels que le fructose et le xylose. Ils changent la CMC à des concentrations beaucoup plus élevées que leurs homologues de classe I [53].

II.4.5 Balance hydrophile-lipophile BHL :

La BHL (la balance ou équilibre hydrophile-lipophile ou Hydrophilic-Lipophilic Balance « HLB ») : est une méthode de classification des tensioactifs créée par Griffin en 1949 [56], qui permet de chiffrer l'équilibre entre le groupement hydrophobe et hydrophile avec des valeurs de 1 à 20. Un tensioactif avec une BHL de 1, caractérise un produit très peu soluble donc très hydrophobe mais l'inverse est vrai pour une valeur supérieure à 20 qui est représentée entièrement par des composants hydrophiles. Les composés dont la BHL est entre 15 et 18 sont les plus efficaces puisqu'ils sont relativement solubles dans l'eau tout en possédant un caractère lipophile important. La BHL est déterminée à une température donnée [57].

Tableau II-3 : Valeur de BHL et propriétés associée.

Propriétés	Zone HBL
Anti mousse	1.5-3
Emulsifiant eau dans l'huile	3-6
Agent mouillant	7-9
Emulsifiant huile dans l'eau	12-16
Détergent	13-15
Solubilisant	15-18

II.4.6 Le point trouble :

Ce paramètre concerne les tensioactifs non ioniques car leur solubilité dans l'eau provient essentiellement des interactions qu'ils forment avec le solvant, mais peut être observé à certaines conditions dans d'autres familles ou classes de tensioactifs. Quand on chauffe une solution de tensioactif non ionique à une certaine température, on remarque une transition d'une solution transparente à une solution trouble ; d'où le nom « point trouble (C°) ». Cette transition s'explique que lorsqu'il y a une augmentation de la température qui provoque une déshydratation des têtes polaires par rupture des liaisons hydrogène du tensioactif avec l'eau. Si le nombre de ces liaisons n'est pas suffisant pour contre balancer les forces attractives entre les chaînes hydrocarbonées ; la taille des micelles va augmenter, conduisant à une démixtion de deux phases, à savoir la :

Phase coacervat, riche en tensioactifs : cette phase micellaire riche n'apparaît que lorsque la solution est au-dessus de son point trouble

Phase pauvre en tensioactif (diluée) : solution diluée presque sans micelles à une concentration égale à la CMC.

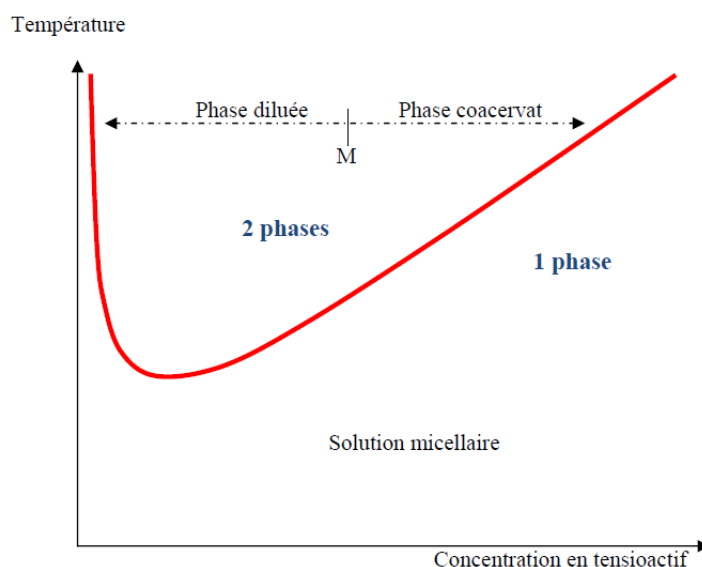


Figure II-3 : Diagramme de phase d'un système eau-tensioactif non ionique.

La séparation des phases se produit en raison de la différence de densité des phases riches en micelles et pauvres en micelles. Et cette dernière est réversible car lors d'un refroidissement du mélange à une température inférieure au point de trouble, les deux phases fusionnent pour former à nouveau une solution limpide. La température de trouble dépend également de l'hydrophilie du tensioactif. Un tensioactif ayant une valeur de BHL élevée présente une courbe de démixtion à haute température, parfois supérieure à 100 °C. La courbe est décalée vers des températures plus basses lorsque la BHL du tensioactif est faible. Les caractéristiques de mouillage, de nettoyage et de moussage peuvent être différentes au-dessus et en dessous du point de trouble. En général, les tensioactifs non ioniques montrent une efficacité optimale lorsqu'ils sont utilisés près ou en dessous de leur point de trouble [95, 96].

II.4.7 Température de Krafft :

Ce terme a été inventé pour la première fois en 1895 par Krafft et al. [58] Sur les solutions de savon, en la décrivant comme la température à laquelle une nouvelle phase se sépare d'une solution savonneuse lors du refroidissement. Au fil du temps, le terme a été réinterprété selon ces auteurs, jusqu'en 1915 après des études conductimétrique sur la solubilité et la formation de micelles d'un tensioactif par Eggenberger et Harwood et al. [59]. Ces chercheurs ont trouvé une brusque rupture dans la courbe de solubilité en fonction de la température qui pourrait être attribué à 'l'effet Krafft [61, 68]. De manière générale, on peut la décrire comme étant la température minimale à laquelle la solubilité d'un tensioactif ionique devient égale à

la CMC, et qu'au-dessus de ce point aucune micellisation n'est possible mais la solubilité continue de croître.

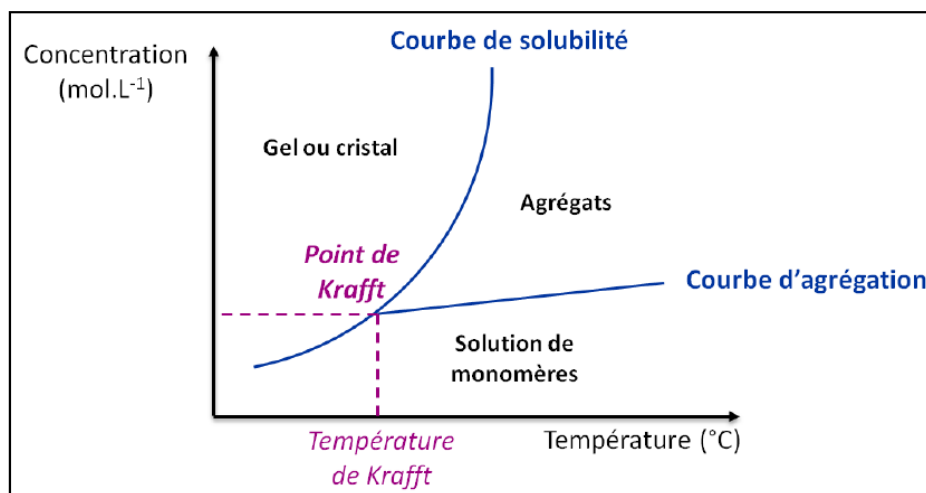


Figure II-4 : Digramme de phase d'un système eau-tensioactif.

Graphiquement le point de Krafft est donné par l'intersection entre la courbe de solubilité et de CMC en fonction de la température. Il augmente avec le nombre d'atomes de carbone de la chaîne hydrophobe et décroît avec le degré de branchement ou d'insaturation.

II.5 Les différents pouvoirs des tensioactifs :

De par leurs propriétés, les tensioactifs peuvent présenter différents pouvoirs :

II.5.1 Pouvoir moussant (BHL : 3-8) :

Une mousse est une dispersion instable de bulles de gaz dans un liquide. Le pouvoir moussant est le degré d'aptitude à former de la mousse en agissant sur l'interface eau-air. Ce type d'agent permet la dispersion d'un volume important de gaz dans un faible volume de liquide et donc la formation de mousse. Un liquide pur ne mousse pas. Il faut agiter un mélange contenant de l'eau et du savon pour créer des inclusions d'air qui remontent en surface et s'accumulent en mousse. Ces bulles d'air sont délimitées par un film d'épaisseur de l'ordre de 50 μm . Ce film est réalisé par la formation d'une double couche d'agents tensioactifs en solution aqueuse.

Lorsque deux bulles sont collées l'une contre l'autre, l'épaisseur de la paroi se réduit pour devenir la plus fine possible. En même temps la tension de surface du liquide augmente. Dès que le film ne supporte plus cette pression, les deux bulles éclatent et disparaissent.

Les tensioactifs sont présents pour diminuer la tension de surface du liquide, donc stabiliser la formation des bulles [60].

II.5.2 Pouvoir émulsifiant (BHL : 4-6 pour E/H, BHL>10 pour H/E) :

Un émulsifiant permet de mélanger deux liquides non miscibles, par exemple de l'eau et de l'huile, et de former ainsi une "émulsion" et d'ont l'aspect ne varie pas avec le temps. Le pouvoir émulsifiant permet de stabiliser les gouttelettes de l'huile dans l'eau ou d'eau dans l'huile et le résultat est la formation de micelles : la partie hydrophobe des molécules de tensioactifs du côté de l'huile et leur partie hydrophile du côté de l'eau [60].

II.5.3 Pouvoir mouillant (BHL : 7-9) :

Il correspond à l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface solide, il dépend de la tension superficielle de ce liquide et des forces de cohésion entre le liquide et le corps. Ce pouvoir participe à la mise en suspension de particules solides dans un liquide dans lequel elles sont insolubles, en chassant la couche d'air adhérent aux particules qui gêne la dispersion dans la phase liquide.

II.5.4 Pouvoir dispersant (BHL : 10-12) :

Ils permettent la dispersion fine d'une phase dans une autre phase en diminuant la tension interfaciale. Ces propriétés sont utilisées pour préparer des dispersions de solide finement divisées en milieu liquide. Les parties hydrophiles se repoussent en empêchant toute re-déposition des particules sur le support [60].

II.5.5 Pouvoir détergent (BHL : 13-15) :

Un détergent (nettoyant) est un tensioactif capable d'enlever les salissures sur un support solide, il permet d'éliminer une grande partie des bactéries présentes sur les surfaces nettoyées, en particulier la peau, les ustensiles servant à la préparation et à la consommation des repas. Le pouvoir détersif des tensioactifs découle essentiellement de leur pouvoir solubilisant.

II.5.6 Pouvoir solubilisant (BHL 18-20) :

Les tensioactifs ont la propriété de dissoudre les liquides organiques insolubles dans l'eau. Cette solubilisation résulte de l'enveloppement de ces derniers par les micelles suivant l'orientation préférentielle des tensioactifs. La concentration à laquelle apparaissent les micelles est la concentration micellaire critique (CMC). L'importance pratique de cette application réside dans le fait qu'il est possible de solubiliser des composés déterminés dans des solvants dans lesquels ils seraient insolubles. Ainsi, il est possible de solubiliser des huiles dans des milieux polaires (eaux de toilette, lotions toniques, ...) ou des substances hydrosolubles dans des milieux non polaires (maquillages, fards, ...) [60].

II.5.7 Pouvoir antiseptique :

Ce pouvoir est limité aux micro-organismes (virus), permettant de les éliminer de les inactiver sur des tissus vivants. À faible dose, ils se fixent sur les groupements terminaux acides ou autres anions de la paroi bactérienne, ce qui perturbe les fonctions de respiration et de reproduction de la bactérie. A plus fortes doses, on observe même la destruction complète de la membrane bactérienne (mais ces doses sont généralement toxiques pour l'homme).

II.6 Mouillage :

Le phénomène de mouillabilité décrit la capacité d'un liquide à s'étaler sur une surface solide ou d'un liquide sur un liquide. Trois phases coexistent en équilibre thermodynamique : l'air, le liquide et le solide ; régis par des interactions intermoléculaires modélisées par les tensions de surface et d'interface, déterminant la forme et le comportement du liquide sur le matériau. L'étude de ce phénomène est très importante, au-delà de son utilisation quotidienne dans la vie courante on le retrouve aussi dans l'étude des gisements pétroliers. Dans ce contexte, la mouillabilité est la tendance d'une surface rocheuse de réservoir à entrer en contact préférentiellement avec un fluide particulier dans un système fluide bi-phasique ou multiphasique [61].

II.7 Mouillabilité d'un réservoir :

La mouillabilité peut modifier les caractéristiques pétro-physiques du réservoir (perméabilité relative, pression capillaire, etc.), elle est le facteur la plus important qui affecte la récupération pétrolière et la saturation résiduelle. Les informations sur la mouillabilité sont fondamentales pour comprendre les problèmes d'écoulement multiphasique allant de la migration du pétrole des roches mères, aux processus de récupération secondaire/tertiaire, en passant par les mécanismes de production primaire. Il est généralement admis que la mouillabilité des roches réservoirs se divise en trois catégories : mouillabilité par l'eau, mouillabilité par l'huile et mouillabilité de façon intermédiaire (la roche n'a pas de préférence marquée pour l'huile ou l'eau). Selon les statistiques tirées de données réelles, environ 27 % des roches réservoirs sont intermédiaires, 28 % par le l'huile, et le reste par l'eau. Certains composants, principalement l'asphaltène lourd et les fractions résineuses du pétrole brut, peuvent altérer la mouillabilité de la roche originale mouillée par l'eau [62].

II.8 Coefficient d'étalement et angle de mouillage (angle de contact) :

Une goutte statique est posée sur une surface idéale (parfaitement lisse et sans impuretés), comme le montre la Figure II-5. Si on admet que le volume est très faible, alors celle-ci prend la forme d'une calotte sphérique afin de minimiser son énergie et la gravité devient négligeable devant les autres forces. L'intersection des trois phases (liquide, vapeur et solide) est symbolisée par la ligne de contact ou ligne triple. Les forces qui s'exercent sur celle-ci sont les tensions superficielles et interfaciales : liquide-vapeur, solide-liquide et solide-vapeur, notées respectivement γ_{lv} , γ_{sl} , γ_{sv} [62]. Le bilan de ces tensions permet de connaître l'état de mouillage du système, en introduisant ainsi le coefficient d'étalement à l'équilibre S :

$$S = \gamma_{sv} - (\gamma_{sl} + \gamma_l)$$

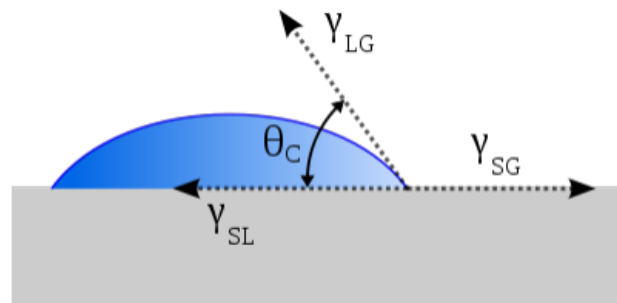


Figure II-5 : Représentation d'une goutte d'un liquide en équilibre sur une surface idéale avec bilan des forces de tension de surface.

Afin de quantifier cet état de mouillage, en 1805 Thomas Young [63] introduit la notion d'angle de contact apparent ou angle de mouillage en un point donné de la ligne de contact. Il est défini par l'angle entre le plan tangent à l'interface liquide vapeur et la surface solide. Ainsi, en prenant en compte le premier système, Young a permis de développer la relation de l'angle de contact. Le bilan des tensions interfaciales et superficielles sur un élément dl de la ligne de contact à l'équilibre donne la relation de Young-Duprey qui s'écrit donc :

$$\cos\theta_\gamma = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (\text{II.1})$$

Avec

- θ_γ : l'angle de mouillage (angle de contact).

Les roches avec un angle de contact $< 90^\circ$ sont appelées roches mouillées et celle avec un angle de contact $> 90^\circ$ sont appelées roches mouillées par l'huile.

Donc de part ces deux phénomènes, il est possible de connaître le type de mouillage de sorte que le coefficient d'étalement permet de connaître sa qualité et l'angle de contact permet de le quantifier [64]. Il existe trois sortes de mouillage :

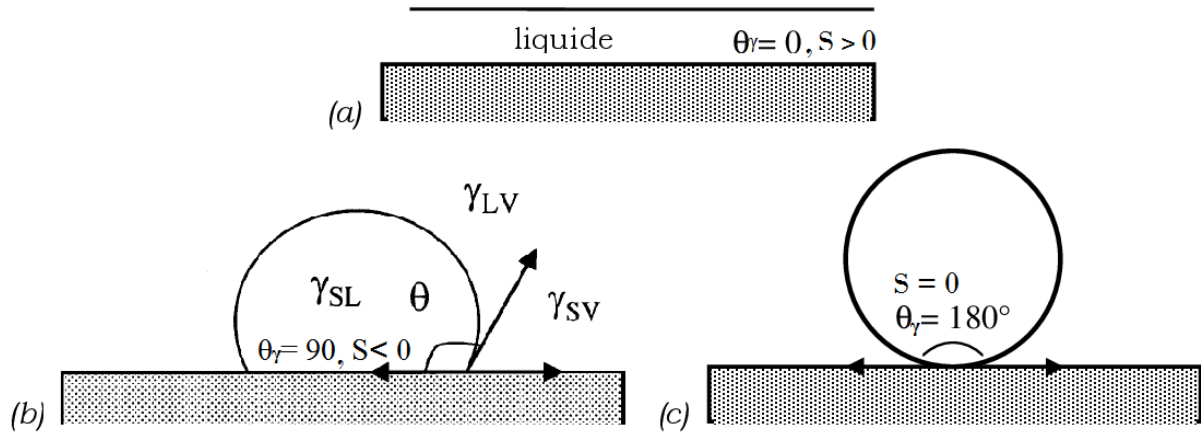


Figure II-6 : Différents états de mouillage : (a) mouillage total, (b) mouillage partiel, (c) mouillage nul.

II.8.1 Hystérésis de mouillage :

La relation émise par Young [63] ne peut être utilisée que dans le cas d'une surface idéale, hors une surface réelle contient obligatoirement des défauts physiques ou chimiques, donc l'angle de contact ne peut être « unique » et peu varié. Dans le cas où il y'a une augmentation du volume de la goutte sans que la ligne de contact ne se déplace, cela va entraîner une augmentation de l'angle de contact et atteindre une valeur maximale appelée angle d'avancée θ_a . Mais si dans le cas où le volume de la goutte diminue par évaporation du liquide par exemple, cela va entraîner une diminution de l'angle de contact jusqu'à une certaine valeur appelée angle de recul θ_r , juste avant que la ligne triple ne décroche [65]. L'hystérésis de l'angle de contact correspond à la différence entre l'angle d'avancée et l'angle de recul, et devient :

$$\Delta\theta = \theta_a - \theta_r \quad (\text{II.2})$$

Le phénomène d'hystérèse est intéressant dans le cas des plans inclinés. En effet, lorsqu'un liquide s'ancore sur une surface (par exemple des gouttes de pluie sur un pare-brise), son angle à gauche et son angle à droite sont en réalité des angles d'avancée et de recul. Cependant la goutte étant soumise à la gravité, elle peut commencer à se déformer et ce jusqu'à ce que les angles d'avancée et de recul soient égaux. C'est seulement ensuite qu'elle ruisselle sur la surface [66].

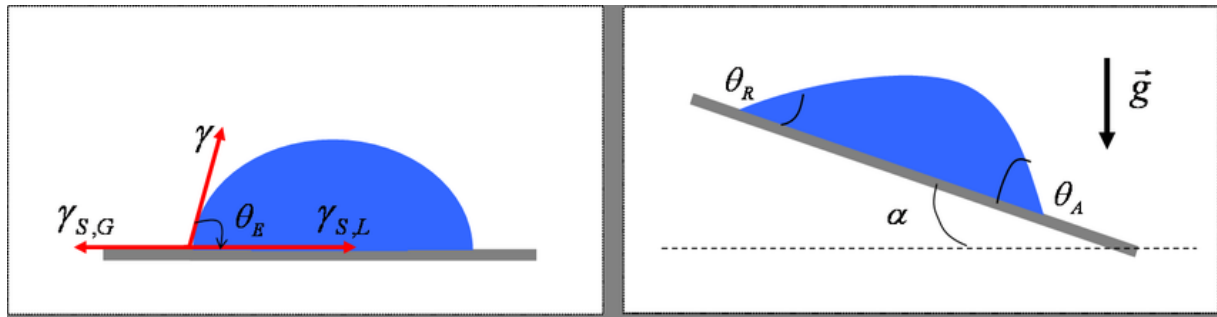


Figure II-7 : Goutte d'eau sur une surface plane et goutte d'eau sur une surface inclinée (formation de l'angle d'avancée et de recul).

II.9 Mouillage dans les milieux poreux :

Il est intéressant de remarquer que dans les matériaux ou milieux poreux (ou granulaires), le liquide mouillant monte dans les poreux par capillarité. Afin de faciliter la compréhension du phénomène, il est usuel de modéliser l'échantillon par une série de tubes capillaires dont le rayon correspond à une taille caractéristique du pore présent dans le matériau.

II.9.1 Loi de Jurin :

Un capillaire de rayon R est mis en contact avec un liquide mouillant, ce dernier va s'élever jusqu'à une certaine hauteur comme le montre la Figure II-8 qui illustre l'expérience de Jurin en 1712 [67]. Le liquide s'élève dans le tube lorsque sa tension de surface est supérieure à celle du tube mouillé. Cette montée se produit jusqu'à ce que les forces s'équilibrent dans la colonne [68].

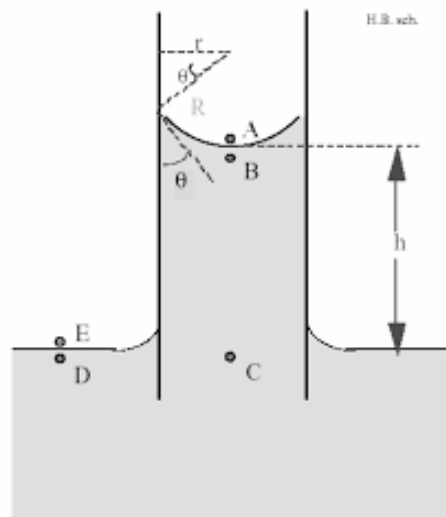


Figure II-8 : Schématisation de l'expérience de Jurin.

Le liquide s'élève dans le tube lorsque sa tension de surface γ_{sv} est supérieure à celle du tube mouillé γ_{SL} . Cette montée se produit jusqu'à ce que les forces s'équilibrent dans la colonne. Ainsi, si l'on fait le bilan des forces à l'équilibre, en considérant que la force capillaire s'écrit

comme la différence des tensions de surface par rapport à l'air et au liquide par unité de longueur, et en utilisant l'équation de Young [63] la hauteur s'écrit :

$$h = 2\gamma_L \cos\theta / \rho g R \quad (\text{II.3})$$

Avec :

- γ_L = tension de surface du liquide ;
- ρ = masse volumique du liquide ;
- θ = l'angle de contact sur la paroi du tube.

CHAPITRE III

Adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface instable chimiquement (constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques) cherche à combler ce manque en captant des atomes et molécules passant à proximité. Découvert par Kayser en 1881, ce phénomène est utilisé dans des domaines divers et variés : comme l'environnement, la pétrochimie, l'industrie pharmaceutique et cosmétique,..., etc. C'est ce qui va être abordé dans ce troisième chapitre, nous verrons plus en détail le phénomène d'adsorption, son mécanisme, ses différents types et les lois qui le régissent.

III.1 Définition :

Proposé en 1881 par le physicien Heinrich Kayser [69], ce terme désigne un transfert de matière se produisant à une interface entre deux phases (solide-liquide ou solide-gaz, solide-solide, liquide-liquide) consistant en la fixation de molécules, ions, atomes ou particules appelées adsorbat, sur une surface solide : adsorbant, de manière plus ou moins réversible. Ce procédé résulte des liaisons physiques et chimiques à la surface du solide, leurs natures ainsi que l'énergie qui en résulte sont la cause de deux types d'adsorption : Physisorption et Chimisorption.

III.1.1 Physisorption (adsorption physique) :

Ce type d'adsorption est le plus courant, il se produit à basse température et d'énergie relativement faible ($< 20 \text{ Kcal.mol}^{-1}$). C'est un processus réversible (phénomène de désorption), induisant des liaisons de nature électrostatiques type Van Der Waals, liaisons hydrogène ou dipôles et les forces polaires résultant de la présence de champ électrique dans les micropores entre le solide et les molécules à sa surface. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches, avec un temps de rétention très court sans aucune altération chimique [70].

III.1.2 Chimisorption (adsorption chimique) :

Ce type d'adsorption se produit à haute température, mettant en jeu des énergies élevées ($> 20 \text{ Kcal.mol}^{-1}$). C'est un processus irréversible où la modification dans la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées induit une ou plusieurs liaisons covalentes ou électrocovalentes (ou ioniques) entre le solide et les molécules qui les maintient à sa surface. Les molécules d'adsorbent sur une monocouche avec un temps de rétention relativement lent avec une modification de leurs structures, c'est-à-dire la création de nouvelles espèces. Les autres couches, dans le cas où elles existent sont retenues par physisorption. Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique [76, 77].

III.2 Mécanisme d'adsorption :

On peut résumer le processus en quatre étapes :

- Diffusion interne (inter-particulaire) : correspond à la diffusion puis au transfert de l'adsorbat de la phase liquide ou gaz (externe) vers la couche limite du solide, ce transfert de masse externe dépend des conditions hydrodynamiques et physico-chimiques du milieu ;

- Diffusion externe (extra-particulaire) : correspond à la diffusion et la fixation des particules d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant ;
- Transfert intra-granulaire : correspond à un transfert interne des particules de la surface des pores vers leur partie interne (site actif) ;
- Réaction d'adsorption : fixation des particules adsorbées sur les sites actifs [71].

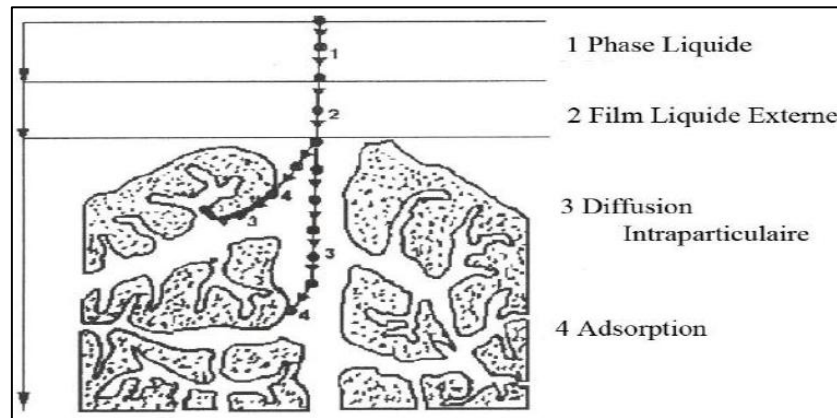


Figure III-1: Représentation schématique du mécanisme de d'adsorption dans les structures poreuse.

III.3 Capacité d'adsorption :

La capacité d'adsorption est définie comme étant la quantité maximale de soluté adsorbée par unité de poids d'adsorbant. Elle dépend des caractéristiques de l'adsorbant (surface spécifique, taille et la forme des particules, densité des particules), et l'adsorbat (taille et la forme des molécules, solubilité dans l'eau). La température et le pH de l'eau à traiter, éventuellement la présence d'autres substances dissoutes, etc. sont également des facteurs à prendre en compte lors de l'évaluation de la capacité d'adsorption. Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante :

$$q = (C_0 - C_e) / m \times V \quad (\text{III.4})$$

Avec,

- q : Capacité d'adsorption (mg/g) ;
- C_0 : Concentration initial de l'adsorbant (mg/l) ;
- C_e : Concentration à l'équilibre en soluté dans la solution (mg/l) ;
- V : Volume de la solution (L) ;
- m : la masse de l'adsorbant [72].

III.4 Isothermes d'adsorption :

Une isotherme d'adsorption est la variation $q_e = f(C_e)$ de la quantité adsorbée sur un solide à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre " C_e " du composé adsorbable, à une température donnée. La forme d'une isotherme peut être considérée en vue de prédire si un processus d'adsorption est « favorable » ou « défavorable », elle peut également fournir des informations qualitatives sur la nature ou l'interaction adsorbat/adsorbant.

La première classification des isothermes est de Brunauer, Emmet et Teller (1940), nommé classification BET [73] qui a été reprise par l'IUPAC (1985) [74] pour une classification officielle en cinq types d'isothermes dans le cas de l'adsorption de molécules en phase gaz. Cependant Giles et Smith [75] en 1974 ont proposés quatre modèles d'adsorption, considéraient comme les principales isothermes généralement utilisées dans l'adsorption en phase liquide, qui sont : S, L, H et C. Les allures des deux classifications sont présentées comme suit :

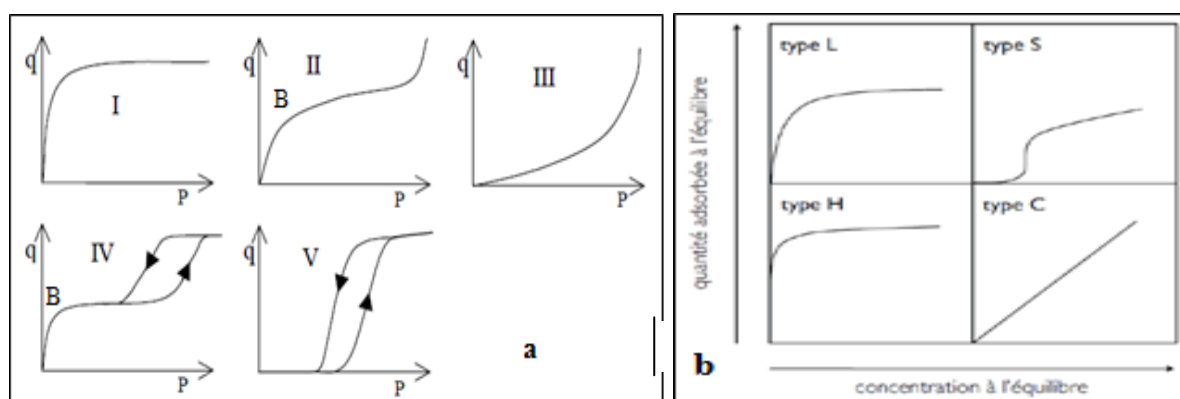


Figure III-2 : (a) La classification selon Brunauer, Emmet et Teller (phase gaz) [73], (b) La classification selon Giles et Smith (phase liquide) [75].

Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes :

- D'identifier le type d'adsorption ;
- Détermination du taux de recouvrement de la surface du support par le substrat ;
- Choix du meilleur adsorbant qui convient à la rétention de l'adsorbat.

III.4.1 Classification de L'.U.P.A.C

Les isothermes de type I et II sont les plus souvent rencontrées en séparation des gaz. L'isotherme de type I est caractéristique des solides non poreux ou microporeux avec une

saturation progressive des sites d'adsorptions. Son interprétation est donnée par Langmuir avec son équation pour l'adsorption d'une monocouche de gaz.

L'isotherme de type II en forme de S (sigmoïde), est caractéristique des solides macroporeux et représente une absorption monocouche-multicouche réversible. Le changement de la pente au point B indique que le solide est complètement recouvert d'une monocouche et le début de l'adsorption multicouche.

L'isotherme de Type III est convexe, elle s'apparente au type II de par le milieu d'adsorption : il y a formation de plusieurs multicouches de molécules gazeuses avec une forte cohésion entre elles. Mais ce type d'isotherme est peu commun, donnant des courbures progressives et un point B indistinct.

L'isotherme de type IV suit d'abord une courbe du type II à pression élevée, elle est caractérisée par une hystérésis, qui est associée à la condensation capillaire dans les mésopores.

L'isotherme de type V est le plus rare, il est lié à l'isotherme III en ce qui est des interactions adsorbant-adsorbat avec la présence d'une hystérésis traduisant une condensation capillaire dans les mésopores.

III.4.2 Classification de Giles et Smith

Les isothermes de type L (Langmuir), avec une courbe concave ; suggèrent une saturation progressive de l'adsorbant jusqu'à saturation des sites d'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules est faibles, qui est souvent le cas lorsque les molécules sont adsorbées à plat mais également quand l'adsorption se fait verticalement et dans certaines conditions. Les isothermes de type S (Sigmoïde) avec une courbe en S présentent un point d'inflexion. Les molécules s'adsorbent par le biais des force de Van Der Waals et se regroupent en îlots, puis elles se tassent les unes sur les autres. Et cela est dû à une adsorption verticale des molécules et une forte compétition d'adsorption avec le solvant. L'isotherme de type H (haute affinité) est un cas particulier de l'isotherme de type L ou la pente initiale est plus élevée, correspondant à une isotherme d'adsorption pour laquelle les molécules ont une grande affinité avec l'adsorbant. L'isotherme de type C (partition constante) est une droite passant par l'origine qui signifie que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption car ils se créent au fur et à mesure que l'adsorption se fait. Ceci implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables d'ouvrir les pores qui n'avaient pas été ouvert par le solvant en modifiant sa texture.

III.4.3 Expression mathématique de quelques isothermes :

Un grand nombre de modèles empirique et théorique d'isothermes d'adsorption ont été développées par différents chercheurs, La plupart de ces isothermes ont d'abord été proposées en phase gazeuse, puis adaptées aux phénomènes en phase liquide, parmi lesquelles l'isotherme de Freundlich et l'isotherme de Langmuir :

III.4.3.1 Modèle de Langmuir (1918) :

Ce modèle reste de nos jours le plus utilisé et le plus simple pour décrire l'adsorption physique ou chimique des gaz. Ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes :

- La surface du solide est uniforme ;
- La chaleur d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement ;
- L'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche ;
- Il y a équilibre entre les deux phases ;
- Un site actif ne peut contenir qu'une et une seule particule adsorbable ;
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules ;

$$Q_e = \frac{X}{m} = Q_m \frac{bC_e}{1+bC_e} \quad (\text{III.5})$$

Avec :

- Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)
- Q_m : capacité d'adsorption maximal (mg/g) ;
- b : constante liée à l'équilibre de l'adsorption dite "constante de Langmuir" ;
- C_e : la concentration du soluté à l'équilibre (mg/L) ;
- X : quantité de soluté adsorbé (mg) ;
- m : masse de l'adsorbant.

L'équation peut-être écrite sous cette forme :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} \times C_e + \frac{1}{bQ_m} \quad (\text{III.6})$$

Le tracé (C_e/Q_e) en fonction de " C_e " permet de déterminé les paramètres de Langmuir Q_m et b [76].

La viabilité d'une adsorption est le paramètre R_L c'est un facteur sans dimensions définie par webber et Chakkravorti [77] :

$$R_L = 1 / (1 + K_L C_0) \quad (\text{III.7})$$

Où :

K_L : désigne la constante de Langmuir correspondant à l'énergie d'adsorption (L/mg) ;

C_0 : la concentration initiale de la solution (mg/L).

La valeur de la viabilité R_L , indique que la nature de l'adsorption est soit : défavorable ($R_L > 1$) ; linéaire ($R_L = 1$) ; favorable $0 < R_L < 1$ ou irréversible ($R_L = 0$).

III.4.3.2 Modèle de Freundlich (1962)

Avec un modèle semi-empirique Freundlich [78] s'est basé sur le fait que la surface hétérogène de l'adsorbant est constituée de différents sites d'adsorption, uniquement utilisable à faible concentration. Freundlich a démontré que le rapport entre la quantité de soluté adsorbée sur une masse de l'adsorbant et la concentration de soluté en solution n'est pas constant pour différentes concentrations.

$$Q_e = KC_e^{1/n} \quad (\text{III.8})$$

Avec :

Q_e : quantité du soluté adsorbé (mg/g),

C_e : Concentration de la solution adsorbé à l'équilibre (mg/L),

K : constante de Freundlich,

n : exposante de Freundlich.

K et n sont des paramètres indiquant respectivement la capacité d'adsorption de l'adsorbant et l'intensité d'adsorption. Si $n=1$ l'adsorption est linéaire donc de type C, si $n>1$ c'est une adsorption chimique et si $n<1$ l'adsorption est physique. Ces deux paramètres ne peuvent être déterminés que par la linéarisation de l'équation :

$$\ln Q_e = \ln K + \left(\frac{1}{n}\right) C_e \quad (\text{III.9})$$

Pour les valeurs de n entre 1 et 10 l'adsorption est dite favorable, mais pour des valeurs de $n<1$ révélant une faible adsorption. L'exposante « n » est très souvent remplacée par « $1/n$ » appelé facteur d'hétérogénéité.

On distingue aussi différents cas pour $1/n$:

$1/n > 1$: l'isotherme est convexe de type S,

$1/n < 1$: l'isotherme est concave de type L ;

$1/n = 1$: l'isotherme est linéaire de type C,

$1/n \ll 1$: l'isotherme est de type H.

III.5 Paramètres influençant l'adsorption :

Plusieurs paramètres sont à prendre en compte pour favoriser le processus d'adsorption, parmi lesquels sont :

III.5.1 Température :

Elle va définir la nature de l'adsorption, si l'adsorption est physique. Elle sera favorisée par les basses températures car la physisorption est un processus exothermique tandis que l'adsorption chimique est un processus endothermique donc son déroulement sera favorisé par les hautes températures.

III.5.2 Structure de l'adsorbant :

La structure de l'adsorbant joue un rôle déterminant dans la fixation du substrat ; en effet plus la taille est petite, plus la surface de contact sera grande ; ce qui va donc augmenter son pouvoir de rétention. La quantité adsorbée est proportionnelle à la surface spécifique (surface totale de l'adsorbant par unité de masse). En outre, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux. La nature physico-chimique de la surface (la présence de groupes ionisés, de groupes fonctionnels actifs, etc.) conditionnera la nature des liaisons adsorbants/adsorbat [79].

III.5.3 Structure, composition et nature de l'adsorbat :

Toutes les substances ne sont pas adsorbables au même titre. La capacité de rétention d'un adsorbat est fonction :

- De sa structure et de la taille des molécules qui doit être inférieure à celle des pores de l'adsorbant afin qu'elle puisse s'y diffuser et atteindre le site actif. D'autre part, la disposition des molécules d'adsorbat peu affecter les processus d'adsorption, une fixation à la verticale est plus forte qu'une fixation à l'horizontale.
- De sa concentration : l'adsorption de substance accroît avec l'augmentation de leur concentrations dans la solution jusqu'à saturation des sites actifs de l'adsorbant. Toutefois cet accroissement peut ne pas être proportionnel à la concentration et ce produit lentement.
- De sa solubilité : selon la règle de Lundelius [80] « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée » [81].

III.5.4 La polarité :

Pour qu'il y ait une bonne adsorption il faut qu'il y ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre, les solides non polaires adsorbent préférentiellement des substances non polaires. Batshad (1952) [82] a conclu que la force d'attraction entre la molécule adsorbée et la surface d'un adsorbant est directement proportionnelle au moment dipolaire, la polarité influence l'énergie globale nécessaire pour que l'adsorption se produise. Plus une substance

est polaire, grande est son adsorption sur une surface polaire, à toutes choses égales. De même moins une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface non polaire [82].

CHAPITRE IV

Synthèse des Travaux Antérieurs et Méthodologie

IV.1 Travaux antérieurs

Introduction

Dans la production pétrolière, l'expression «problème de dépôt d'asphaltènes» signifie différentes choses pour différentes personnes, principalement en raison de la variation des points de vue liés aux asphaltènes que possèdent différents ingénieurs et chercheurs. Cela peut aller au moment du forage des puits, aux transports dans les différentes canalisations mais aussi au niveau des bacs de stockage.

Les asphaltènes précipitent préférentiellement sur les surfaces rocheuses des puits pétrolier causant des dommages de formation et de mouillabilité conduisant à la perte de production. Afin de résoudre ce problème, il existe des inhibiteurs qui sont injectés dans la formation rocheuse pour éviter la précipitation des asphaltènes et faciliter la récupération du brut. Habituellement les différents inhibiteurs d'asphaltènes utilisés sont toxiques et non biodégradables.

Dans le cadre de l'amélioration constante dans la récupération pétrolière, ce travail c'est basé sur différentes études de l'adsorption et de la mouillabilité d'un nouveau tensioactif biodégradable et d'origine naturelle, appelé Méthyl Esters Sulfonates de Sodium « MES » pour la précipitation des asphaltènes. Ces tensioactifs sont issus d'huiles végétales comme l'huile de palme, une ressource naturelle et renouvelable ; et présentent des propriétés physico-chimiques tensioactives équivalentes aux tensioactifs industriels issus de l'industrie pétrolière. Mais surtout, et sans nul doute ce qui en fait des tensioactifs de choix c'est leur biodégradabilité qui est très rapide et qui dépasse les 60% fixées par les normes en seulement trois jours [84] et de leur faible toxicité [85]. Les MES ont fait l'objet de différentes études dans le domaine de l'amélioration de la récupération pétrolière, en voici quelques exemple :

IV.1.1 Première étude :

La première étude présentée est celle de Okafor H, E. Sukirman Y et Gholmani R [86], intitulée : « étude de l'adsorption et la mouillabilité des méthyl esters sulfonates dans la précipitation des asphaltènes ». Cette étude a été réalisée en quatre différentes étapes : la première étant la mesure de la CMC des « MES » par la conductivité électrique à différentes concentrations en MES. Le résultat obtenu est représenté par un graphique donnant la conductivité en fonction de la concentration. Ce dernier débute à 0ppm pour 50 μ S/cm, puis il augmente graduellement jusqu'à un changement brusque de la pente à 1000ppm marquant la

CMC. Au-delà de cette valeur une nouvelle augmentation de la pente est observée qui continue jusqu'à 5000ppm pour 330 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

La seconde étape étant l'étude de différentes isothermes d'adsorption des « MES » sur la roche par spectromètre UV-Visible. Cette dernière étant du grès broyé à 125 μm afin d'approcher au mieux les particules de sable et est analysée par diffraction aux rayons X (DRX). Une prise d'essai de grès a été ensuite mis en contact avec différentes concentrations en MES sous agitation. Après centrifugation, le surnageant est collecté et analysé à l'aide du spectromètre de Perkin UV-visible. Une courbe a été obtenue pour la mesure de l'adsorbance en fonction des concentrations. Selon la classification de Giles, l'isotherme obtenue est de type L (Langmuir) ; quatre régions sont illustrées. Dans la région I, l'adsorption des tensioactifs sur la surface du grès se fait progressivement et par des liaisons électrostatiques entre le groupe de tête des tensioactifs et les sites chargés sur la surface du grès. La région II et III sont notablement marquées avec une augmentation de l'adsorption résultant des interactions électrostatiques se produisant en surface et de l'interaction hydrophobe entre les molécules de tensioactifs adsorbées. La région IV, où se trouve sur la CMC ne montre pas d'adsorption au-delà de cette dernière car l'activité d'adsorption reste constante avec une maximal de 0.59 mg/g. Ces résultats indiquent que l'adsorption est de type chimisorption et se réalise avec formation d'une monocouche moléculaire sur les sites de même énergie sans interaction. Les différentes données d'adsorption obtenues pour les modèles d'isothermes de Langmuir et Freundlich sont représentées dans le tableau suivant :

Tableau IV-1 : Les différentes données des isothermes de Langmuir et Freundlich.

	q_m (mg/g)	K_L (L/g)	R_L	R^2
Langmuir	50.5	0.091	0.099	0.962
	n	K_F (mg/g)	R^2	
Freundlich	1.158	0.017	0.982	

Avec : q_m la quantité d'adsorbat nécessaire pour former une monocouche unique sur l'unité de masse d'adsorbant (mg/g), K_L est la constante d'équilibre d'adsorption (L/mg). Pour des valeurs $0 < R_L < 1$: l'adsorption est favorable et pour $R^2 = 0.962$ comme le désigne le tableau VI-1, indique une adsorption correspondant au modèle.

Avec : K_F est la constante de Freundlich, et n est le facteur d'hétérogénéité ou le coefficient de Freundlich. Pour une valeur de $0 < 1/n < 1$ l'adsorption est dite favorable, sachant qu'elle est

de 0.863 comme indiqué dans le tableau VI-1. $R^2 = 0.982$ pour les MES indiquent que le modèle peut être utilisé pour valider les données d'adsorption.

La troisième étape consiste en la mesure de la mouillabilité d'un mélange MES/asphaltènes/roche/saumure par conductivité électrique. Les asphaltènes obtenues ont été extraits selon la norme AFNOR NFT 60-115, d'un brut qui a été analysé afin de connaître ses propriétés physico-chimiques globales selon les normes ASTM et par analyse SARA. Les asphaltènes obtenues ont été ajoutées dans un bécher contenant à un mélange grès/saumure puis mélangées vigoureusement. Le mélange a été titré par une solution de MES pour différentes concentrations, et pour chaque 2ml titré une mesure de la conductivité a été faite ce qui a permis d'obtenir un graphique où les valeurs de la conductivité électrique étaient constantes au début, car les asphaltènes occupent principalement la surface du grès, ce qui donne une surface mouillée par l'huile. L'ajout progressif de MES entraîne une modification de la valeur de conductivité car les MES déplacent l'asphaltène des surfaces de grès et s'adsorbent préférentiellement à leur place, modifiant ainsi la mouillabilité.

La quatrième étape concerne le test de biodégradabilité selon la norme APHA 5210B, avec la méthode DBO (demande biochimique en oxygène) d'une durée de cinq jours en présence de bactéries fixatrices d'azote (*Nitrosomonas*). Des concentrations précises en MES ont été utilisées pour cette expérience. Le résultat de l'expérience ont démontré que les MES se dégradent jusqu'à 80%. Techniquement, les critères de biodégradation de 5 jours est de 60% et ces résultats répondent à l'exigence de critères. Un résultat similaire a été obtenu avec la norme OCDE301D en utilisant le test de biodégradation à 80% de l'ester de méthyle alpha-sulfoné à base de palme, ingrédient actif pour la formulation de détergent en poudre.

En conclusion, les tensioactifs anioniques MES ont une excellente capacité d'adsorption ; capable de s'adsorber préférentiellement sur les surfaces rocheuses, inversant ainsi l'état de mouillabilité de la surface et empêcher le dépôt supplémentaire d'asphaltènes précipités sur les surfaces rocheuses. En raison de l'excellente capacité de sorption des MES, ils peuvent trouver une application dans les processus de récupération assistée chimique du pétrole, en particulier dans les injections de solutions alcalines et tensioactives. De plus, les MES se sont révélés hautement biodégradables, ce qui en fait des surfactants respectueux de l'environnement.

IV.1.2 Deuxième étude :

La seconde étude est celle de Sarveen M, Parthiban S, Nur Anisah S, Surej Kumar S, Babar A [87], intitulée « exploration du potentiel d'application des méthyl esters sulfonates de

palme comme tensioactifs réducteurs de tension interfaciale dans la récupération assistée du pétrole ». Cette étude a été faite sur plusieurs étapes : la première étant la préparation des solutions de saumure et de tensioactifs. Les solutions de MES ont été préparées à partir d'une solution mère d'une concentration donnée.

La seconde étape étant la mesure de la stabilité du mélange solution tensioactive/saumure. Pour cela les quatre échantillons de MES ont été préparés en double, les quatre premiers ont été placés dans un four pour une température de 90C° et les quatre derniers ont été laissés à une température de 25C° dans le laboratoire pour une période de 7 jours. Après cette période, l'observation de la stabilité des solutions de MES/saumure à des concentrations variables a été enregistrée. On observe que les solutions sont de couleur claire quelle que soit leurs concentrations ou le milieu, et cela du jour initial (jour 0) et le jour final (jour 7) pour les deux séries d'échantillons. On peut noter que les MES sont stables dans une solution de saumure et compatibles avec la solution car ils ne réagissent pas avec les ions divalents (Ca^{2+} et Mg^{2+}). La compatibilité du MES avec la solution de saumure est une bonne indication de l'adéquation de la solution chimique comme fluide d'injection dans les réservoirs, car les MES ne réagissent pas avec les ions divalents pour former des précipités qui pourraient conduire à l'obstruction des pores et donc à une récupération inefficace du pétrole.

La troisième étape est le test de comportement de phases qualitatives (analyse IFT) qui est effectuée à l'aide du tensiomètre Spinning Drop. Un petit volume de l'échantillon (MES/saumure) est analysé par un tensiomètre. Une petite quantité de pétrole a été injecté dans ce tube puis mis en rotation afin que la gouttelette de pétrole brut soit au centre du tube capillaire. La vitesse de rotation et le diamètre de la gouttelette de pétrole brut ont été mesurés toutes les 5 minutes pendant 60 minutes. La procédure a été répétée pour le reste des solutions d'agent tensioactif de concentrations variables. L'observation de l'interaction entre la solution de tensioactif et l'huile à l'équilibre et après agitation a été enregistrée pour le jour initial (jour 0), le jour immédiat (jour 1) et le dernier jour (jour 7). Il a été observé pour le premier jour (jour 0) de l'essai que les échantillons présentaient un système de microémulsion de type II (-) quelle que soit la concentration. En outre, la couleur du mélange de la solution de tensioactif et du pétrole brut était brunâtre foncée et devenait légèrement plus claire à mesure que la concentration du tensioactif augmentait dans les échantillons. Le système de microémulsion le plus idéal serait un système de type III, suivi d'un système de type II (-). Le type II (+) ou également connu sous le nom de système de microémulsion de type 1 de Winsor, n'est pas le plus adéquat dans ce cas, car le tensioactif migre dans la phase de pétrole brut, ce qui n'augmente pas la mobilité du pétrole brut et ne s'avère donc pas efficace pour la récupération

progressive du pétrole. Pour le jour suivant immédiatement le jour initial, les échantillons d'agents de surface de concentration comprise entre 0,1 et 1,0 % présentaient un système de microémulsion de type II (-) qui est le même que le jour initial, mais l'échantillon d'agent de surface de concentration 5,0 % présentait un type II (+) qui n'est pas préférable comme indiqué précédemment. La formation du système de type II (+) peut être attribuée à la grande concentration de molécules d'agents de surface dans la solution qui est occupée par une grande concentration d'ions provenant des composés salins. La saturation de la solution a provoqué la migration des molécules de tensioactifs dans la phase de pétrole brut. Afin d'augmenter la mobilité du pétrole brut, les molécules de tensioactifs devront réagir avec le pétrole brut. Les molécules peuvent induire la migration des particules vers la phase aqueuse et non l'inverse. Pour le dernier jour (7^e jour), les résultats sont les mêmes que ceux observés le premier jour. Bien que le mélange n'ait pas présenté un système de microémulsion de type III fort, un système de type II (-) est également une bonne indication qu'il existe une bonne interaction entre la solution d'agent de surface et le pétrole brut qui a été étudié. L'analyse qualitative ne peut fournir qu'une analyse partielle de l'huile brute tensioactive qui pourrait ne pas avoir de résultats précis et cohérents. Afin d'obtenir encore plus de résultats discrets, une analyse quantitative par le biais de tests IFT a été effectuée pour obtenir des IFT numériques les valeurs de l'interaction entre la solution de tensioactif et du pétrole brut.

La quatrième étape étant la mesure quantitative de l'IFT en fonction du temps. Du graphe obtenu on peut observer que les valeurs IFT sont inférieures à 1,0 mN/m et sont considérablement inférieures aux valeurs standard de saumure - pétrole brut utilisées pour la comparaison, qui étaient de 18 mN/m. La valeur IFT diminue à mesure que la concentration en agents de surface augmente. Les échantillons ont affiché des valeurs d'IFT comprises entre 0,50 et 0,70 mN/m, bien que ces valeurs soient toujours supérieures au niveau d'IFT ultra-faible requis inférieur à 0,01 mN/m.

En conclusion, Les méthyl esters sulfonates (MES) ont un bon potentiel en tant qu'agent tensioactif de remplacement pour la récupération progressive du pétrole. Les MES ont montrés une grande stabilité et compatibilité avec la solution saline du réservoir étudié et ont montrés une bonne interaction avec le pétrole brut, mais pas jusqu'à la valeur IFT ultra-faible requise. Ceci est dû aux propriétés de la chaîne droite de la structure des MES qui diminue les propriétés lipophiles des molécules, et également à la forte teneur en résine du pétrole brut qui diminue la capacité du tensioactif à réagir efficacement avec lui. D'autres modifications peuvent être apportées à la structure moléculaire des MES afin d'augmenter le nombre de structures de ramifications attachées à la chaîne droite de la molécule qui peuvent augmenter

les propriétés lipophiles du tensioactif pour permettre une plus grande interaction avec le pétrole brut. En outre, les MES peuvent également être préparé en mélange avec des co-surfactants, des pénétrateurs et des stabilisateurs appropriés qui complètent les propriétés du surfactant principal pour une plus grande interaction avec le pétrole brut afin d'augmenter l'efficacité de la récupération pétrolière.

IV.1.3 Troisième étude :

La troisième étude a été réalisée par S. Majidaie, M. Mushtaq, I. M Tan, et B. Demiral [88]. L'étude est intitulée : « tensioactifs naturels pour la récupération du pétrole ». L'agent de surface développé a été évalué selon une procédure commune d'évaluation des agents de surface dans le cadre de la RAP. Les expériences d'évaluation comprennent un test de stabilité, des mesures IFT et l'inondation de la carotte. Un échantillon de pétrole brut dont la densité API est d'environ 37,7 a été utilisé. La concentration totale des ions (Na^+ , K , Ca^+ , Mg , Cl^- , NaHCO_3 , SO_4^{2-}) dissous dans l'eau produite est de 1,6% en poids. Le carbonate de sodium a été utilisé comme alcalin. Un polyacrylamide partiellement hydrolysé (25-30%) avec un poids moléculaire d'environ 8 millions a été utilisé pendant l'expérience du carottage afin d'améliorer la stabilité du puits de forage.

Le test de stabilité a été effectué avec un tensioactif et un alcalin mélangés dans l'eau de production pour une durée de 20 jours à 60°C. Les échantillons ont été vieillis dans un four à 60°C. La tension interfaciale a été déterminée à l'aide d'un tensiomètre à gouttes tournante SVT 20N équipé d'un système vidéo avec caméra CCD. L'expérience d'inondation de la carotte a été réalisée à l'aide du système de perméabilité relative (RPS) en utilisant une carotte de grès de Berea de 14,8 cm de long et 3,75 cm de diamètre.

Le test de stabilité a permis de vérifier la compatibilité du MES avec l'eau produite dans un puits pétrolier. Il garantit que la masse de tensioactif restera en solution monophasique sans trouble ni précipitation pendant la période de RAP. L'injection d'une solution d'agent tensioactif monophasique est importante car si elle les précipite, elle peut boucher les pores du réservoir et la gorge de perméabilité. Le test a aussi été effectué en présence de 1% de MES dans plusieurs solutions à différentes concentrations en carbonate de sodium, et il a été démontré que l'échantillon est stable jusqu'à une concentration de 0.5% en poids de carbonate de sodium. Ces tests nous aident à concevoir la formulation chimique pour l'inondation ultérieure des carottes.

En utilisant le tensiomètre à gouttes tournante, Les mesures IFT ont été réalisées entre différentes concentrations de solution de tensioactif (diluée dans l'eau de production) et le

pétrole brut. Le graphe de variation de l'IFT en fonction de la concentration en MES à 60C° a démontré qu'avec seulement 0.25% en poids, l'IFT entre l'eau du puits et le pétrole commence à 0.85mN/m, mais qu'à de très faibles concentrations de tensioactif, on n'observe qu'une légère variation de l'IFT. Un ajout de tensioactif diminue l'IFT jusqu'à une valeur minimale de 0,63 mN/m. La concentration de 1 % en poids est considérée comme la concentration optimale pour les MES, qui est utilisée lors des expériences sur les crues des carottes. L'expérience a également été répétée pour la concentration optimale de tensioactif avec différentes concentrations alcalines dans l'eau de production. Le second graphique montre que l'IFT la plus faible de ce système est de 0,19 mN/m. L'effet de l'alcalinité est significatif.

Pour vérifier le résultat de la formulation chimique à partir des tests de stabilité et des expériences IFT, un test d'inondation des carottes de grès a été effectué par l'eau de production. Le processus a été mené à 60C° dans un grès de Berea de 107 mD (mildarcy) d'une longueur de 14,8 cm et d'un diamètre de 3,75 cm. Après saturation des carottes de grès de Berea avec de l'eau de production ; du pétrole brut (API= 37,7°) a été injecté. L'injection d'eau à 60C° a réduit la saturation en pétrole à 37,11 %. Les valeurs de saturation initiale et résiduelle ont été calculées à partir des volumes de pétrole et d'eau récupérés pendant l'expérience d'inondation de pétrole et d'eau. Après l'inondation, une quantité de 0,6 de volume du pore contenant 1 % en poids d'agent tensioactif MES, 0,5 % en poids de carbonate de sodium mélangé à l'eau de production a été injectée à un débit de 0,1 cc/min. La pastille d'alcalin/surfactant (AS) a été suivie par une quantité de volume du pore de polymère consistant en une concentration de 0,05 % en poids de polymère et 1 % en poids de NaCl. Pendant l'injection de l'AS, la chute de pression a augmenté de façon continue en raison de la mobilisation du pétrole résiduel jusqu'à ce que la nappe de pétrole se brise. Ensuite, la chute de pression se stabilise à une valeur de régime permanent liée à une injection continue de polymère. Après 0,45 de volume du pore de l'injection de l'AS, la chute de pression atteint sa valeur maximale, qui est le moment de la percée de la nappe de pétrole. En injectant le polymère, la pression augmente à nouveau et il y'a une production d'huile. Après la production de l'huile résiduelle, la pression commence à se stabiliser grâce au flux de la phase unique (entraînement par polymère) à l'intérieur de la carotte. En raison de la faible perméabilité du grès, il y a eu une forte chute de pression lors de l'injection du polymère, ce qui correspond au fait que le polymère n'est pas une bonne option pour les réservoirs à faible perméabilité.

Pour le second graphique obtenu qui montre la récupération cumulative de pétrole pendant l'injection d'eau, de masse AS et de polymère, la récupération finale du pétrole est de 58,26%

de l'OOIP. On observe que l'injection d'AS et de polymères ne peut récupérer que 11,11 % de la ROIP. La nappe de pétrole commence à percer à environ 0,45 de volume du pore de l'injection de masse d'AS. Le fluide de déplacement a dilué la nappe de pétrole et a réduit la production de pétrole pur pendant la percée de la nappe de pétrole. La récupération discontinue confirme que le contrôle de la mobilité pendant l'inondation de la carotte n'a pas été très favorable. Le contrôle de la mobilité lors de l'inondation chimique a un effet très important.

En conclusion, Dans cette étude, un nouveau surfactant synthétisé a été évalué par des études simples comme la stabilité, l'IFT et des expériences d'inondation de carottes utilisant des carottes de grès de Berea. Il est démontré qu'il est possible de développer de nouveaux tensioactifs à partir d'huiles naturelles qui sont en concurrence avec les agents de surface issus de la voie pétrochimique. Le surfactant synthétisé est capable de réduire l'IFT à 0,19 mN/m. Il n'y a pas eu de précipitations ni de nébulosité avec l'eau produite. La solution de tensioactif en présence de carbonate de sodium mélangé à l'eau de production permet de récupérer 11,11 % du pétrole résiduel. Les résultats sont acceptables pour l'application de la RAP.

Chapitre V

Méthodes de caractérisation et méthodologie

V.1 Méthodes d'analyse :

V.1.1 Diffraction des rayons x :

La diffraction des rayons X (XDR) est une technique non destructive, puissante utilisée pour la caractérisation des matériaux cristallins. Elle fournit des informations sur les structures, les phases, et d'autres paramètres structuraux, tels que la taille moyenne des grains, la cristallinité la déformation et les défauts des cristaux.

V.1.1.1 Principe :

Les rayons x sont produits lors de l'impact d'électrons émis par une cathode chauffée et accélérés par un champ électrique sur une anode métallique (anticathode) en cuivre généralement. Les rayons X sont générés dans un tube, filtrés pour produire un rayonnement monochromatique, et collimatés pour se concentrer et dirigés vers l'échantillon cristallin.

L'interaction des rayons incidents avec l'échantillon produit une interférence constructive et un pic d'intensité, le phénomène est appelé diffraction des rayons x qui basé sur la loi de Bragg [89] :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{IV-1})$$

Cette loi met en relation la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique l'avec l'angle de diffraction et l'espacement du réseau dans un échantillon cristallin.

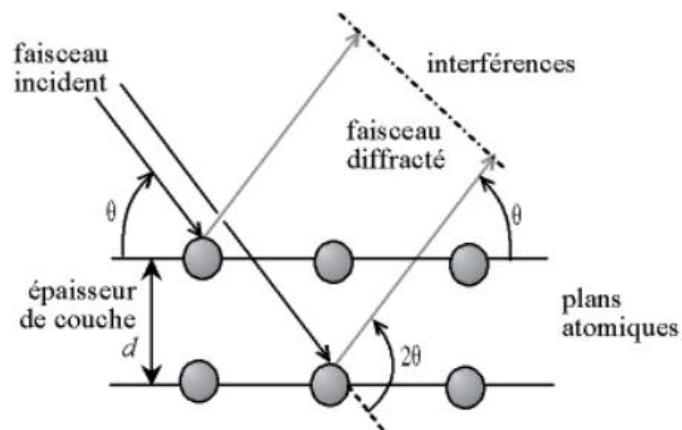


Figure V-1 : Loi de Bragg donnant les directions où les interférences son constructrices.

Les rayons X diffractés sont détectés, et convertis en impulsions électriques qui permettent d'obtenir un spectre qui donne l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de l'angle de diffraction $I = f(\theta)$.

La conversion des pics de diffraction en espacements d permet d'identifier un matériau inconnu car chaque matériau possède un ensemble d'espacements d uniques.

V.1.1.2 Procédure expérimentale :

La diffraction des rayons x se fait à l'aide d'un diffractomètre à rayons X qui se compose de trois éléments de base : un tube à rayons X, un porte-échantillon et un détecteur de rayons X.

L'échantillon à analyser est broyé pour obtenir une poudre fine de taille inférieure à 10 μm , placé dans un porte échantillon et étalé uniformément sur une lame de ver assurant une surface supérieure plane, puis emballé dans un support d'échantillon et placé dans le diffractomètre. Après l'envoi des rayons X sur l'échantillon, un détecteur fait le tour de l'échantillon afin de mesurer l'intensité des rayons ou l'échantillon est lui-même tourné.

Les résultats sont présentés comme des positions de pointe à 2θ et des rayons X (intensité) sous forme d'une table ou d'une parcelle x-y. Les rayons X sont détecté est convertis en impulsion électrique qui permettent d'obtenir un spectre qui donne l'intensité des rayons $I=f(\theta)$

Nous donnont comme exemple pour cette technique, l'analyse d'un échantillon de roche dans deux études différentes. La première portant sur l'étude de l'adsorption et la mouillabilité de l'ester méthyl sulfonates dans la précipitation des asphaltènes [86]. L'analyse a été réalisée afin de déterminer la composition d'un grès broyé à 125 μm .

Tableau V-1 : Composition du grès.

Composition	Quantités (%)
Silice (SiO_2)	73.54
Alumine (Al_2O_3)	19.57
Oxyde de magnésium (MgO)	0.82
Oxyde de calcium (CaO)	0.65
Oxyde ferrique (Fe_2O_3)	3.47
Oxyde de fer (FeO)	0.71
Oxyde de potassium (K_2O)	1.15
Autres	0.09

Dans la seconde étude intitulée : Tensioactif non pétrochimique pour une récupération améliorée du pétrole [88], l'analyse a été effectuée sur du grès afin de déterminer ses propriétés.

Tableau V-2 : Propriétés du grès de Berea.

Propriétés du grès de Berea	
Volume pore	29.1 cc
Porosité	17.8 %
Longueur	14.8 cm
Diamètre	3.75 cm
Perméabilité absolue à la saumure	107 mD

V.1.2 Spectroscopie IR à transformée de Fourier (IRTF) :

Il s'agit d'une méthode de caractérisation rapide reposant sur l'absorption des rayonnements électromagnétique infrarouges par le matériau analysé (solide, liquide et parfois gaz). Cette technique permet la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, elle fournit des informations sur les structures moléculaires des composés organiques et de certains matériaux inorganiques. Elle est particulièrement utile pour l'identification de composés inconnus.

V.1.2.1 Principe :

Le rayonnement IR est une radiation correspondant à la partie du spectre comprise entre 12800 cm^{-1} à 10 cm^{-1} . La fenêtre du domaine spectacle IR se décompose en 3 parties : le proche, le moyen, et le lointain IR. Pour le spectromètre IRTF le domaine spectral minimal est 4000 cm^{-1} à 600 cm^{-1} (IR moyen).

Lorsqu'une molécule absorbe de l'énergie sous forme d'un rayonnement infrarouge, l'amplitude des vibrations des liaisons moléculaire augmente, ces vibrations ont plusieurs modes possibles pour un groupe d'atomes donné, à chacun correspond une fréquence caractéristique. L'énergie apportée est alors diminuée après l'interaction, conduisant à l'apparition d'une bande d'absorption à cette fréquence. L'énergie absorbée est donc caractéristique de chacune des liaisons chimique de la molécule analysée.

Dans une analyse par une spectroscopie infrarouge, on compare l'intensité I du rayonnement transmis par l'échantillon étudié à l'intensité du rayonnement incident I_0 à différentes longueurs d'onde dans le domaine infrarouge.

On obtient ainsi un spectre d'absorption qui donne la transmittance :

$$T = I/I_0 \quad (\text{IV-2})$$

Ou l'absorbance :

$$A = \log (1/T) \quad (\text{IV-3})$$

Le spectre est traditionnellement présenté en transmittance exprimée en pourcentage sur l'axe des ordonnées ; tant que l'axe des abscisses sont données en fonction du nombre d'onde.

V.1.2.2 Procédure expérimentale :

Un spectromètre à transformée de Fourier est utilisé comme appareillage pour l'obtention des spectres infrarouges, qui est constitué par une source de rayonnement infrarouge, un système interférométrique de Michelson, un compartiment échantillon, un détecteur, un système d'acquisition et traitement des données.

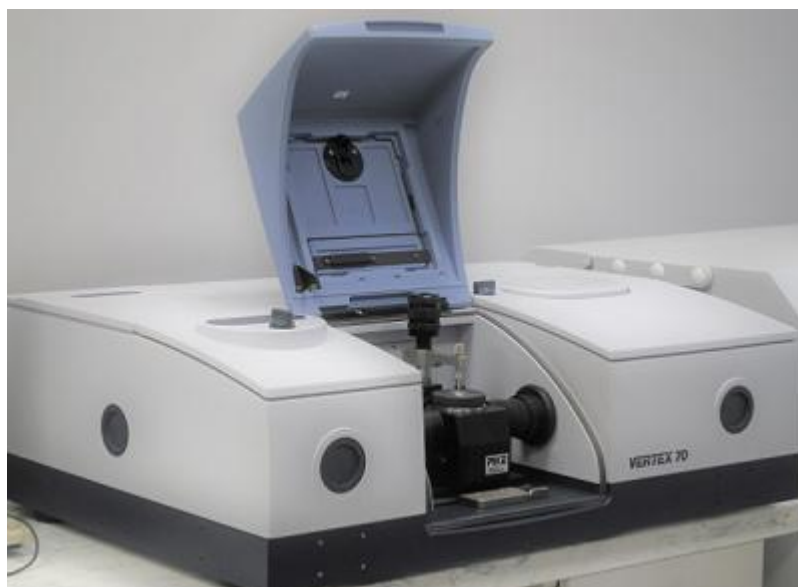


Figure V-2 : Photo d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Les procédures d'analyse d'un échantillon sont différents selon la nature de composé à étudier est à l'état gazeux, liquide, solide ou en solution.

- Si l'échantillon est un liquide peu visqueux et volatile ou un composé en solution dans un solvant, il est introduit à l'aide d'une seringue adaptable dans une cuve fermée.

Remarque :

Le solvant utilisé doit être transparent dans la zone de fréquence étudiée (Il ne contient pas de bandes d'adsorption en IR dans la région intéressée). Le tétrachlorure de carbone (CCl_4) est l'un des meilleurs solvants utilisés.

- Pour un échantillon visqueux et peu volatil, on réalise un film du produit entre deux faces (ou lames) généralement en NaCl.

- Les composés en état solide sont introduits dans des pastilles. 1 à 2 mg de substance à analyser est mélangé avec 100 mg d'un matériau dispersif, (le plus couramment utilisé est le KBr), dans un mortier en agate. le mélange est finement broyé et ajouté dans la pastilleuse (moule) assemblé. A l'aide d'une presse hydraulique la poudre est compressée pour fabriquer une pastille.

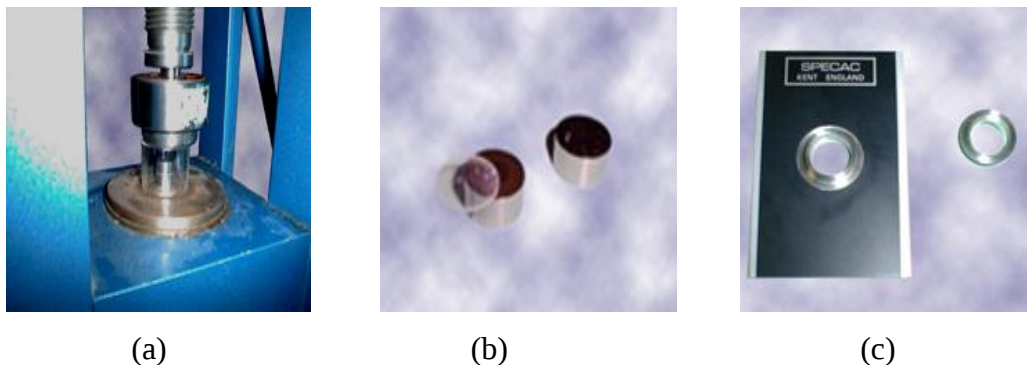


Figure V-3 : Images des différentes étapes pour la fabrication de pastilles.

- (a) Pastilleuse sous presse avec application de vide ;
- (b) Pastille de KBr obtenue et les deux pastilles métalliques ;
- (c) Support pour pastille afin d'enregistrer son spectre IR.

Pour obtenir le spectre d'absorption, deux mesures sont nécessaires :

La première est la mesure du spectre de référence (d'atmosphère). Elle est acquise avant de mettre place l'échantillon. L'enregistrement se fait en laissant le compartiment vide, ce qui donne un spectre d'air. Cela permet de définir le bruit de fond de l'appareil, c'est à dire les enregistrements parasites qu'effectue inévitablement le spectromètre à cause de la présence de molécules de l'air interagissant avec les rayons IR émis. Par la suite, l'échantillon est mis en place, le spectromètre donne un spectre de transmission de l'échantillon. A partir de celui-ci, un spectre d'absorption peut être calculé.

Nous donnons comme exemple, l'analyse d'un échantillon d'asphaltènes extrait d'un pétrole provenant d'un puits de la zone 1 de Hassi Messaoud dans le cadre d'une thèse de doctorat intitulée : étude de la stabilité des asphaltènes dans le pétrole brut, choix de dispersants et le mécanisme d'action [24].

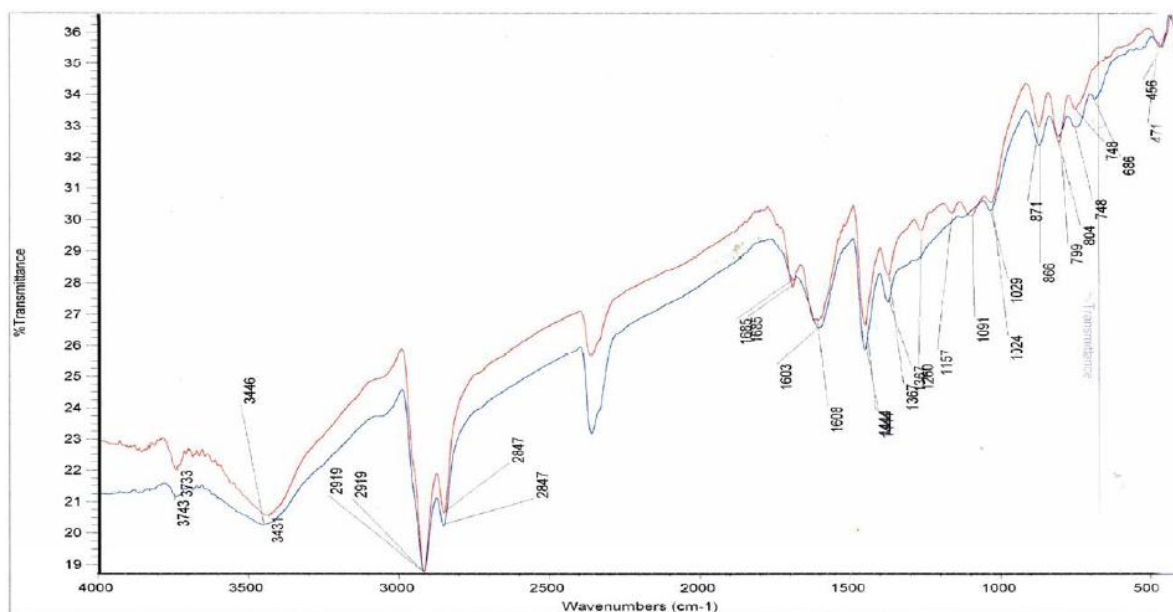


Figure V-4 : Spectre FTIR d'un échantillon asphalténique.

Comme l'illustre le spectre IRTF, la structure générale est celle d'un hydrocarbure. Les bandes situées à $2847/1367\text{ cm}^{-1}$ et $2920/1685\text{ cm}^{-1}$ indiquent une forte adsorption de CH_2 asymétrique et CH_3 symétrique respectivement. Une faible intensité de la bande dans la fourchette comprise entre 3432 cm^{-1} et 3446 cm^{-1} indique la présence de groupes NH et OH. Ces asphaltènes contiennent des composés aromatiques comme l'illustre le pic d'adsorption aux alentours de 1600 cm^{-1} . Le pic observé à 1260 cm^{-1} peut être attribué à un acide carboxylique. Enfin, un pic de groupe sulfoxyde apparaît aux alentours de 1030 cm^{-1} . Ces groupes fonctionnels entre 1000 cm^{-1} et 1700 cm^{-1} sont susceptibles de former des liaisons hydrogène.

La structure des tensioactifs anioniques MES a été étudiée par A.ASSELAH dans le thème porte sur la synthèse photochimique de tensioactifs à base de matière grasse [49]. Parmi les méthodes de caractérisation utilisées nous rapportons la technique IRTF qui a donné le spectre donné dans la figure ci-dessous :

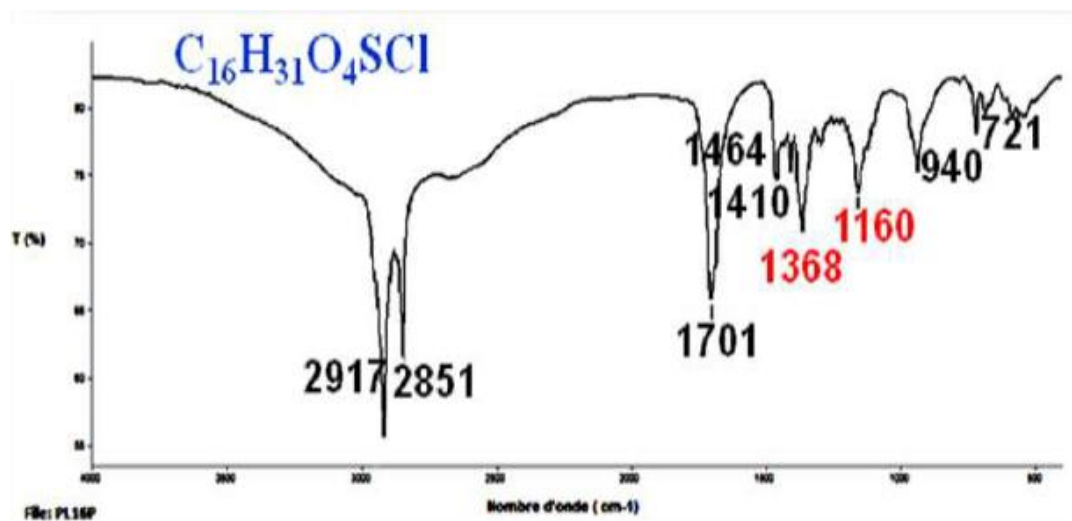


Figure V-5 : Spectre FTIR du composé C12H23O4SCl.

Le spectre FTIR révèle la présence des bandes d'adsorption suivantes :

- Bandes d'absorption caractéristique de la chaîne carbonée : 2920 et 2850 cm^{-1} : vibrations de l'élongation asymétrique et symétrique de la liaison CH, vers 1400 cm^{-1} : vibration de déformation dans le plan des liaisons CH et à 730 cm^{-1} : liaison CH de CH_2 ,
- Bandes d'absorption caractéristiques des acides vers : 1700 cm^{-1} : élongation C=O et vers 930 cm^{-1} : déformation angulaire hors du plan du groupement OH,
- Bandes d'absorption du groupement chlorosulfonyl SO_2Cl vers 1371 cm^{-1} : élongation symétrique S=O et vers 1160 cm^{-1} : élongation asymétrique S=O.

V.1.3 Spectroscopie UV-VIS :

La spectroscopie ultraviolet-visible est une technique qui met en jeu les photons dont les longueurs d'onde dans le domaine de l'ultraviolet (100nm-400nm), et du visible (400nm-800nm). Elle permet une évaluation quantitative par détermination qualitative d'une substance en solution, également en phase gazeuse et plus rarement en état solide.

V.1.3.1 Principe :

L'absorption un rayonnement dans le domaine UV-VIS provoque une transition d'électrons de valence qui passent d'un état fondamentale à un état excité. La spectroscopie UV-VIS est donc basée sur l'étude de cette absorption. Lorsque une cuve contenant une solution reçoit un rayonnement noté I_0 , une partie sera absorbée par le milieu et reste sera transmis noté I . La fraction de la lumière incidente absorbée par une substance de

concentration C contenue dans une cuve de longueur l est donnée par la loi de Beer-Lambert [90] :

$$A = \varepsilon_{\lambda} \cdot l \cdot C = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (\text{IV-4})$$

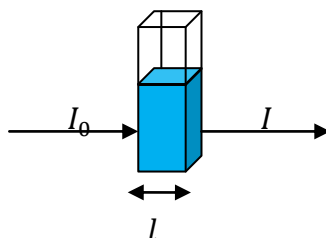


Figure V-6: Schéma du principe de la spectroscopie UV-VIS.

L'absorbance A (sans unité) comprise entre 0 et 2, ε ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) le coefficient d'extinction molaire (fonction de la nature de la substance et de la longueur d'onde), C la concentration des espèces absorbantes ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et l est la distance traversée par le faisceau lumineux.

La loi de Beer Lambert n'est applicable que pour des radiations monochromatiques et pour des solutions suffisamment diluées. Il permet en effet de déterminer la quantité d'une espèce absorbante présente dans un échantillon.

Le spectre UV-VIS d'une molécule en solution se définit comme la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde du faisceau lumineux, $A = f(\lambda)$

L'établissement du spectre d'une substance de concentration connue permettra de définir ses caractérisations moléculaires (maximum d'adsorption, coefficient d'extinction moléculaire...)

V.1.3.2 Procédure expérimentale :

Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre qui permet de mesurer directement les densités optiques (l'absorbances). Les longueurs maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre (100 et 800 nm environ). Des cuves en quartz, en verre ou en plastique de 1 cm de trajet optique sont utilisées pour l'analyse.

Lorsque la cuve contenant la solution est placée dans un spectrophotomètre ce dernier affiche l'allure de spectre d'absorbance UV-visible $A = f(\lambda)$, qui est caractérisée par position λ_{max} , qui sera utilisée pour tracer la courbe d'étalonnage.

L'étalonnage est une méthode qui consiste à préparer une série de solutions de concentration bien déterminées qui sont préparées par dilutions successives depuis une solution mère. Celles-ci sont par la suite analysées par spectrophotométrie. La droite

d'étalonnage est établie en représentant l'absorbance relative à la longueur d'onde maximale d'absorption en fonction de la concentration C .

La droite d'étalonnage permet ensuite de déterminer la concentration inconnue d'une solution de cette substance par mesure de son absorbance est report sur le graphe $A = f(C)$ [91].

V.1.4 Conductimétrie :

La conductimétrie est une méthode d'analyse électrochimique précise et rapide, basée sur les différences de conductivité des solutions. Le principe consiste à mesurer la résistance d'une solution située entre deux plaques recouvertes de noir de platine. En fonction de la concentration des ions en solution, la solution aura plus ou moins une grande conductivité.

V.1.4.1 Principe :

La conductimétrie repose sur le pouvoir conducteur d'une solution ionique (électrolyte) contenant des charges électriques mobiles, constituées par l'ensemble des ions (cations et anions). Lorsqu'on applique une différence de potentiel U entre deux électrodes immergées dans une solution conductrice, on observe le passage d'un courant I . Lors de cette expérience les cations se déplacent dans le sens du courant électrique, les anions se déplacent en sens contraire.

La conductance G est grandeur reliée à l'aptitude d'une solution ionique à laisser passer le courant, dépend de la nature des ions en solution et de leur concentration, ainsi que la géométrie de la cellule de mesure. Elle peut s'exprimer en fonction de la loi d'Ohm [92] :

$$G = \frac{1}{R} \quad (\text{IV-5})$$

Avec : G en (Ω^{-1}) et R en Ohms (Ω) .

La résistance de la solution électrolytique piégée dans la cellule de mesure est de la forme :

$$R = \rho \frac{L}{S} \quad (\text{IV-6})$$

Avec : ρ : la résistivité de la solution $(\Omega.m)$, L : la distance qui sépare les deux électrodes, S : la surface des électrodes. Le rapport L/S est appelé constante de la cellule K .

On appelle (σ) ou χ la conductivité spécifique, inverse de la résistivité, qui est également reliée à la conductance par la formule suivante :

$$\chi = \frac{1}{\rho} = \frac{L}{R.S} = G.K \quad (\text{IV-7})$$

Où :

χ : La conductivité spécifique en S. m⁻¹ ;

G : La conductance exprimée en Siemens (S) ;

La conductivité est une propriété intrinsèque à la solution et dépend de la nature des ions présents dans la solution (leur charge, leur mobilité) et leurs concentration, ainsi que la température. La conductivité globale du milieu peut s'exprimer selon l'équation suivante :

$$\chi = F \sum Z_i \cdot \mu_i \cdot C_i \quad (\text{IV-8})$$

Avec : Z_i : charge de l'ion, μ_i mobilité de l'ion (cm².s⁻¹.V⁻¹), C_i : concentration de l'ion (mol.cm³), F : constante Faraday (F=96485.309 C/mol).

Dans le cas d'un mono- électrolyte en solution diluée, la conductivité spécifique est

$$\chi = \sum \chi_i \quad (\text{IV-9})$$

V.1.4.2 Procédure expérimentale :

Les mesures conductimétriques sont faites à l'aide d'un conductimètre qui donne la valeur de la conductance G de portion de solution contenue entre deux plaques identiques de surface S, éloignées d'une distance L de la cellule conductimétrique. La constante de cette dernière est déterminée par un étalonnage, en utilisant des solutions dont la conductivité est connue généralement des solutions de KCl.

Une solution mère de concentration connue est préparée à partir de laquelle sont réalisées des dilutions pour obtenir des solutions aqueuses à différentes concentrations dont la mesure de la conductance.

L'équation (IV-7) permet de calculer les valeurs de la conductivité spécifique pour chaque mesure, à partir de laquelle on trace la courbe $\chi = f(C)$, qui permet de déterminer les valeurs de CMC [49].

Nous donnons comme exemple la mesure de la CMC des tensioactifs «MES» par conductimétrie électrique ; obtenu par H.E Okafor, Y.Sukirman et R.Gholami [86] .

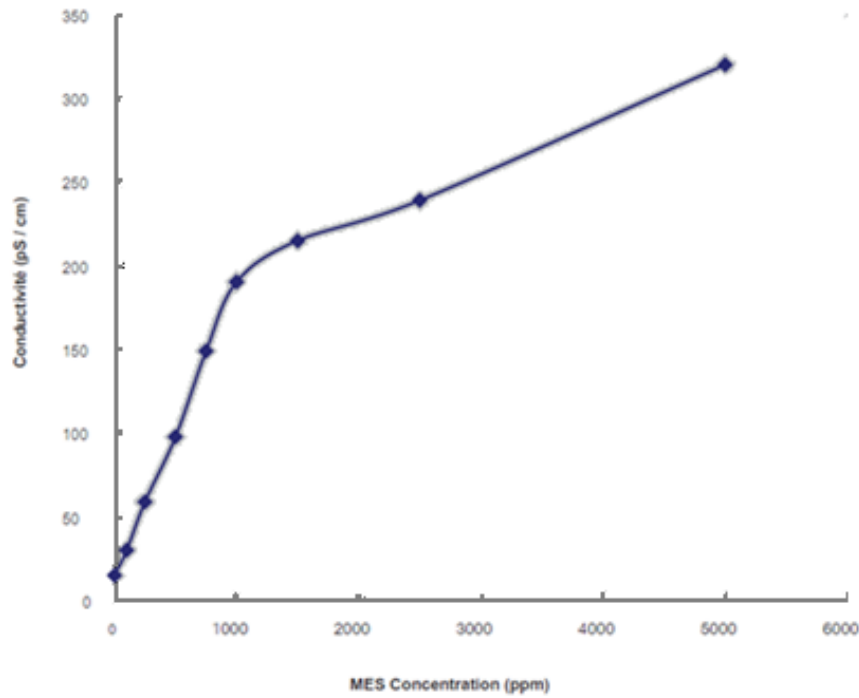


Figure V-7 : Mesure de la CMC des MES par conductivité électrique à 25C°.

On observe pour que pour la courbe, il y'a un changement de pente lorsque les premiers agrégats micellaires se forment. En effet, lorsque l'on se trouve en dessous de la valeur de la CMC, la conductivité de la solution augmente fortement et linéairement avec la concentration en monomères de tensioactif. Le tensioactif se comporte comme un électrolyte classique. Au-dessus de la CMC, la conductivité croît plus lentement à cause de l'association partielle des contre – ions aux micelles. Les micelles sont des transporteurs de charge moins efficaces que le même nombre de monomères. L'exploitation de la courbe a permis de déterminer la valeur de la CMC des MES qui est de 1.90×10^{-3} .

V.1.5 Tensiométrie :

L'analyse tensiométrique permet la mesure des tensions superficielles d'une surface air/liquide ou interfaciales entre deux liquides. Il existe de nombreuses techniques pour la mesure de la tension interfacial (IFT), l'une d'elle est la goutte tournante qui permet de mesurer les tensions interfaciales inférieures à 1 mN/m à température ambiante et à pression atmosphérique.

V.1.5.1 Principe :

Cette méthode repose sur la déformation d'une goutte soumise à une force centrifuge. Pour cela, une goutte de la phase « légère » est introduite au centre d'un capillaire contenant la phase la plus dense. Ce capillaire est alors mis en rotation. La vitesse de rotation est choisie de

manière à ce que la longueur de la goutte à l'équilibre soit supérieure à quatre fois son rayon r . Lorsque l'équilibre est atteint, la force centrifuge et celle de surface s'équilibrent, il est possible d'appliquer la relation suivante :

$$\gamma = \frac{1}{4} \Delta \rho \omega^2 r^3 \quad (\text{IV-10})$$

Où r est le rayon de la goutte dans sa partie cylindrique, ω est la vitesse de rotation, $\Delta \rho$ est la différence de masse volumique entre les deux phases et γ est la tension interfaciale. Pour chaque paramètre, l'unité utilisée est celle du système international.

V.1.5.2 Procédure expérimentale :

La première étape consiste à la réalisation de balayages de salinité, dans des vials, afin de déterminer la salinité optimale des formulations de tensioactifs. Dans ces vials, la phase organique est délicatement ajoutée le long des parois du vial afin de ne pas créer d'émulsions au contact de la phase aqueuse préalablement versée. La phase aqueuse possède une concentration en tensioactifs constante, seule la concentration en sel varie entre les vials. Après la mise en contact des deux phases dans les vials, ils sont refermés et délicatement retournés puis remis à l'endroit avec le même soin. Cette étape permet d'augmenter l'interface et par conséquent, d'accélérer le temps de mise à l'équilibre, sans pour autant créer d'émulsions. La préparation des vials étant terminée, la hauteur de chacune des phases est mesurée et les vials sont mis dans un bain thermostaté à la température souhaitée. Ils sont retournés et remis en place selon le protocole précédent une fois par jour pendant 5 jours puis laissés au repos jusqu'à l'obtention de l'équilibre. L'équilibre est considéré comme atteint lorsque la hauteur des phases reste constante pendant une semaine. Les vials sont ensuite observés afin de déterminer la salinité optimale correspondant à la formation du Winsor III (système triphasique), soit la salinité possédant la tension interfaciale minimale [93].

Nous donnons comme exemple l'analyse d'un échantillon de pétrole/tensioactif/saumure obtenu par Sarveen M, Parthiban S, Nur Anisah S, Surej Kumar S, Babar A [87] dont les travaux portent sur l'exploration de l'application du potentielle du sulfonate d'ester méthylique de palme comme tensioactif réducteur de tension interfaciale pour la récupération chimique améliorée du pétrole.

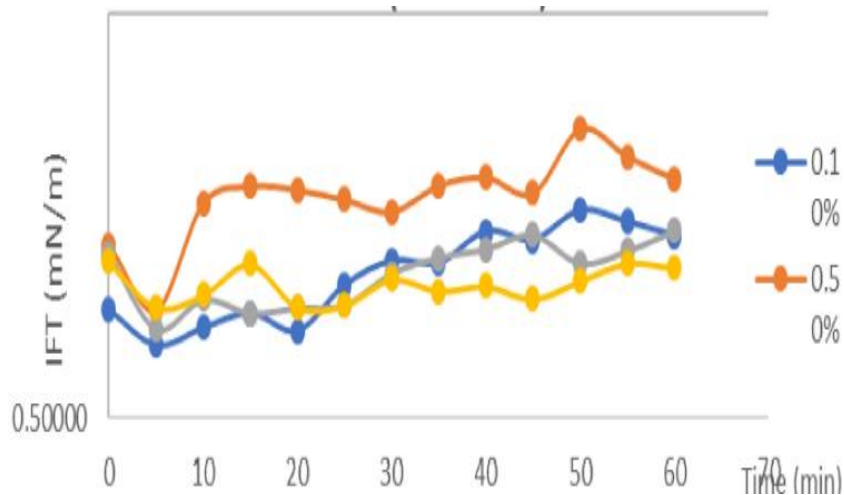


Figure V-8 : Tension interfaciale (IFT) en fonction du temps (min).

La figure IV-7 indique les valeurs IFT par rapport au temps. On observe que les valeurs IFT sont inférieures à 1,0 mN / m et sont considérablement inférieures aux valeurs standards saumure-pétrole brut utilisées pour la comparaison, qui est de 18 mN/m. La valeur IFT diminue à mesure que la concentration d'agent tensioactif augmente. Les échantillons ont affichés les valeurs IFT comprises entre 0,50 et 0,70 mN/m, bien que ces valeurs soient toujours plus élevées que le niveau IFT ultra-bas requis qui est inférieur à 0,01 mN / m.

V.1.6 Analyse SARA :

L'analyse SARA est la méthode la plus utilisée pour décrire les fractions pétrolières, se réfère à la détermination de la proportion des Saturés, Aromatiques, Résines et Asphaltènes dans une quantité bien déterminée d'un brut. Cette analyse nous renseigne sur la stabilité colloïdale des asphaltènes dans le pétrole brut.

Elle classe les pétroles bruts en fonction de leur polarité de leurs fractions grâce à une technique chromatographique qui divise l'huile en quatre fractions principales : saturé, aromatiques, résines et asphaltènes d'où le nom de l'analyse. Le fractionnement de l'huile par SARA est réalisé en tenant compte de la polarité des fractions en utilisant différents solvants et adsorbants, elle est reproductible et applicable à une grande variété d'huiles et de bitume, de schiste et de résidus pétroliers.

V.1.6.1 Principe :

Le principe de la coupe SARA repose sur la séparation des différentes familles de composés chimiques contenus dans l'huile brute. Une distillation est d'abord effectuée pour séparer les composés légers des composés lourds. La température de la distillation étant fixée à 344 °C, la phase légère obtenue contient donc des molécules dont la température d'ébullition est

inférieure à 344 °C (cela correspond aux molécules comprenant au plus 20 atomes de carbone) et la phase lourde celles dont la température d'ébullition est supérieure à 344 °C. La fraction lourde est ensuite diluée avec un excès d'alcane (dans un rapport volumique 40:1) de façon à faire précipiter les asphaltènes dont on mesure l'abondance. Le filtrat est quant à lui séparé en trois parties (saturés, aromatiques, résines) par chromatographie en phase liquide.

La séparation des résidus lourds se fait sur une colonne ouverte de gel de silice, d'alumine ou mixte à l'aide d'une séquence de solvant de force éluotrope croissante afin d'isoler certaines familles chimiques particulières (mono-aromatique, di-aromatique, hétérocycle, soufré ou azoté), en trois fractions :

- les Saturés (hydrocarbures aliphatiques élués au n-pentane, hexane ou cyclohexane) ;
- les Aromatiques (élus au benzène, toluène ou éther éthylique) ;
- les Polaires (élus au méthanol, ou méthanol/chloroforme.

L'alumine peut entraîner des dégradations des produits analysés et semble donc réservé à des fractions légères. La silice est donc préconisée en général pour la séparation de substances fragiles. Dans quelques cas des colonnes mixtes alumine - silice sont utilisées.

A partir des données de l'analyse SARA, deux rapports peuvent être déduits : le rapport (saturé/aromatique) qui est une mesure indirecte du pouvoir de l'échantillon d'asphaltènes (un rapport élevé indique un faible pouvoir de solvation). D'autre part, le rapport (asphaltène/résine) se rapporte à la mesure de la stabilité colloïdale des asphaltènes un faible rapport implique une bonne stabilisation colloïdale. Un autre indice d'instabilité colloïdale CII qui est défini comme étant le rapport des fractions défavorables (asphaltènes + saturés) aux fractions favorables (résines + aromatiques) de l'huile. Des rapports supérieurs à 1 signifient que la quantité des composés défavorables dépasse celle des composés favorables dans le système, par conséquent, les asphaltènes sont instables [24].

V.1.6.2 Procédure expérimentale :

L'analyse de Sara est divisée en deux étapes. La première étape est la collecte et l'élimination des asphaltènes de l'échantillon à analyser en utilisant l'ASTM D3279 ; et cela consiste en :

- Un mélange d'huile brut et de n-heptane à certaine quantité sont introduit dans un ballon à fond rond à 2 cols, après agitation à l'aide d'un agitateur magnétique avec fixation sous le condenseur à reflux ;
- Un creuset avec une certaine épaisseur d'un tampon filtrant en fibre de verre est placé dans un four (à une température fixé) pendant quelque minute puis dans un

dessiccateur pour refroidissement, ensuite le creuset avec le tampon filtrant est pesé et mis dans un ballon d'aspiration ;

- Le contenu du ballon (à une certaine température) est versé sur le filtre en utilisant un léger vide, puis le précipité est lavé avec différente portion de n-heptane ;
- Enfin, le creuset et le tampon filtrant ainsi que les asphaltènes sont placés dans le four (à température fixe) pendant quelques minutes avant d'être refroidis et pesés. Ensuite, le pétrole brut désasphalté (maltènes) est isolé en acides gras saturés, aromatiques et résines en utilisant la HPLC Agilent 1260 Infinity. Le pétrole brut désasphalté est filtré à l'aide d'un filtre seringue en PTFE dans un flacon en verre. Les saturés et les aromatiques sont d'abord élués et le dichlorométhane est utilisé pour extraire les résines qui sont retenues dans la colonne lors de la séparation HPLC. Le Rotavapor est utilisé pour extraire les résines, Le système est rincé et nettoyé pour l'analyse suivante en rinçant avec de l'isopropanol et du n-hexane pendant quelque minute [94].

Nous donnons comme exemple l'analyse d'un pétrole brut Algérien extrait d'un puits situé dans la zone 1 de Hassi Messaoud obtenue par une étude citée auparavant [24].

Tableau V-3 : Caractérisation d'un brut Algérien par la méthode SARA.

Brut Algérien	
Saturés	48.205
Aromatiques	26.565
Résines	24.479
Asphaltènes	0.750
Total	100%
Asphaltènes	0.028
Résines	
Saturés	1.8
Aromatiques	
(v_s)	
Saturés + Asphaltènes	0.96
Résines + Aromatiques	
CII	

Ces résultats montrent que le brut Algérien est stable. Le rapport (Asphalènes/Résines) du brut Algérien est très faible. Néanmoins, malgré la faible teneur en asphaltènes dans les huiles algériennes, ces dernières présentent des problèmes de dépôts d'asphaltènes.

V.2 Démarche expérimentale :

V.2.1 Mesure de l'absorbance :

V.2.1.1 Principe :

V.2.1.1.1 Equipements et matériels :

Appareillage pour la mesure de l'absorbance :

- Roche broyée ;
- Bécher de 50ml ;
- Agitateur orbital ;
- Centrifugeuse ;
- Spectromètre Perkin Elmer UV-Visible ;

V.2.1.1.2 Réactifs :

- Roche broyée ;
- Eau
- Tensioactifs (C16-MES, SDS, LAS, bromure de cétrimonium)

Tableau V-4:caractérisations des différentes tensioactifs.

	Nom chimique	Formule chimique	Masse molaire	CMC (mol/l)	T _k (°C)
C16-MES	Palmityl méthyl ester sulfonate de sodium	C ₁₇ H ₃₃ O ₂ SO ₃ Na	372 g/mol	1.92x10 ⁻³	33.09
SDS	Dodécylsulfate de sodium	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	288 g/mol	8.25x10 ⁻³	25
LAS C12	Sulfonate d'alkybenzen linéaire	C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na	342 g/mol	1.2x10 ⁻³	21
CTAB	Hexadecyl tri-méthyl Ammonium	C ₁₉ H ₄₂ BrN	364 g/mol	1.09x10 ⁻³	30

V.2.1.2 Mode opératoire :**V.2.1.2.1 Préparation des solutions :**

Tableau V-5: les différentes masses des tensioactifs pour préparation des solutions mère.

Tensioactifs	C16-MES	SDS	LAS	CTAB
m (g)	0.744	0.576	0.684	0.728

Pour chaque tensioactif, on doit préparer des solutions diluées avec différentes concentrations et de même volume $V = 30$ ml à partir d'une solution mère de $C_0 = 10^{-2}$ mol/l.

- Dans chaque bécher contenant le tensioactif, mettre 25mg de roche broyée et le disposer sur un agitateur orbital à $T=25^{\circ}\text{C}$, 200 tour/min pendant 24h ;

V.2.1.2.2 Collecte et analyse :

- Après les 24h d'agitation, laisser reposer chaque bécher 10min puis les mettre dans une centrifugeuse à 3500rpm ;
- Puis collecter le surnagent et l'analyser à l'aide du spectromètre ;
- On doit déterminer de la longueur d'onde maximale de chaque tensioactif à l'aide d'un spectromètre
- Une fois la longueur d'onde déterminée, on la fixe sur le spectromètre et à l'aide des différentes solutions de surnagent on trace une courbe d'étalonnage de A (l'absorbance) = $f(C)$ qui doit être une droite afin de déterminer C_{eq} .

V.2.2 Extraction des asphaltènes suivant la norme AFNOR T60-115 :**V.2.2.1 Principe :**

Traitement de la prise d'essai par le n-heptane, puis la séparation des matières insolubles qui consiste principalement en asphaltènes et en certains constituants paraffiniques :

- ❖ Extraction des constituants paraffiniques insolubles par le n-heptane chaud ;
- ❖ Extraction des asphaltènes par le toluène puis évaporation du solvant ;
- ❖ L'extraction des asphaltènes se fait selon la norme AFNOR T60-115.

V.2.3 Mesure de la mouillabilité :**V.2.3.1 Equipements et matériel :**

Appareillage de la saumure

- Bécher de 500ml ;
- Agitateur magnétique ;
- Spatule ;

- Burette graduée ;

Appareillage du mélange roche saumure

- Bécher de 70ml pour chaque tensioactif ;
- Saumure ;
- Asphaltènes ;

Appareillage de titrage

- Bécher pour asphaltène + roche traitée ;
- Conductimètre ;
- Four.

V.2.3.2 Réactifs

- Saumure ;
- Asphaltènes ;
- Tensioactif ;
- Roche broyée.

V.2.3.3 Mode opératoire :

V.2.3.3.1 Traitement de la roche

- Dans un bécher de 50ml, mettre 30g de roche broyé et remplir le bécher de saumure jusqu'à $V = 30\text{ml}$ pour chaque bécher ;

V.2.3.3.2 Titrage

- Le titrage se fera à différentes températures : 25°C, 35°C, 45°C et 65°C.
- Remplir l'appareillage de titrage avec le tensioactif, et mettre le bécher avec le mélange roche traitée + asphalte sous l'appareille, répéter l'opération pour chaque tensioactif ;
- Pour chaque 2ml titré de tensioactif, on mesure la conductivité par une sonde ;
- Tracer un premier graphe du volume des MES en fonction des mesure de la conductivité électrique pour différents concentrations des MES et cela pour chaque température.

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude porte sur la capacité d'adsorption d'une classe de tensioactifs anioniques biodégradables, les méthyl esters sulfonates de sodium (MES) sur la surface d'une roche réservoir afin d'inverser sa mouillabilité et d'empêcher la précipitation et le dépôt d'asphaltènes.

Pour se faire, nous avons commencé par prendre connaissance de notre sujet grâce à un recueil bibliographique concernant les MES et leur application dans la récupération pétrolière. Nous avons ensuite passé en revue les différentes méthodes de caractérisation physico-chimiques et la démarche expérimentale.

Dans le cas où la partie expérimentale aurait été réalisée, cette étude, nous aurait permis de diminuer le taux d'asphaltènes précipités, d'améliorer la récupération pétrolière, la perte de temps et d'argent et par conséquent d'optimiser le rendement de production tout en assurant une protection environnementale des puits pétroliers grâce à une biodégradabilité complète des tensioactifs utilisés.

Grâce aux différents travaux antérieurs, nous avons pu connaître les différents aspects et résultats que peut avoir ce type de tensioactifs selon les conditions opératoires et selon l'utilisation, soit en tant qu'adsorbants sur la roche ou en tant que tensioactifs dans la récupération du pétrole.

Perspectives

- Renforcement des interactions entre le pétrole et les MES, qui peut se faire en apportant à la structure de ces derniers des ramifications pouvant augmenter leurs propriétés lipophiles.
- L'ajout d'un test de tensiométrie pour la mesure du taux de a récupération pétrolière des MES/co-tensioactifs

Références bibliographiques

- [1] A. Benchaa «Etude De Problème Des Asphaltènes Caractérisant Dans La Zone 1», Ourgla, 25, 2016/2017
- [2] J. B. Boussingault «Mémoire Sur La Composition Des Bitumes» Annales de chimie et de physique, 64, 141-151, 1837
- [3] F. Djelti «Contribution A L'étude Des Propriétés D'asphaltènes» tlemcen, 2012
- [4] S. E. Moshopedis, J.G Speight «On the Molecular Structure of Petroleum Asphaltenes, in Chemistry of Asphaltenes» chemistry of asphaltenes, 195, 1-15, 1981
- [5] J. D. McLean, P. K. Kilpatrick «Comparison of Precipitation and Extrography in the Fractionation of Crude Oil Residua» Energy & Fuels, 11:13, 570-585, 1997
- [6] O. Leon, E. Rogel, J. Espidel, G. Torres «Asphaltenes: Structural Characterization, Self-Association, And Stability Behavior» Energy & Fuels, 14:11, 6-10, 2000
- [7] F. Behar, M. Vandenbroucke, R. Pelet «Molecular Structure Of Kerogens And Asphaltenes» Abstracts of Papers of the American Chemical Society , 192:14, 173-188, 1986
- [8] J. Ph. Pfeiffer, R. N. Saal «Asphaltic Bitumen as Colloid System» The Journal of Physical Chemistry, 44:102, 139-149, 1940
- [9] K. Leontaritis «Asphaltene Deposition: A Comprehensive Description of Problem Manifestations and Modeling Approaches» Oklahoma, 1989
- [10] J. Kosta, Leontaritis, G. Mansoori «Fast Crude-Oil Heavy-Component Characterization Using Combination Of ASTM, HPLC, And GPC Methods» Journal of Petroleum Science and Engineering, 2:11, 1-12, 1989
- [11] T. F. Yen, J. G. Erdman, S. S. Pollack «Investigation of the Structure of Petroleum Asphaltenes by X-Ray Diffraction» Analytical chemistry, 33:111, 1587-1594, 1961
- [12] A. Harrouche, I. Bakhouya, A. Abdallah «Etude De La Précipitation Des Asphaltènes Dans La Zone 1 De Hassi Messaoud» Ouargla , 2016
- [13] H. Reerink «Size and Shape of Asphaltene Particles in Relationship to High-Temperature Viscosity» 12:11, 82-88, 1973
- [14] F. Abbassia «Inhibition De La Précipitation Des Asphaltènes Du Pétrole Algérien: Mise En Evidence Par Spectrophotométrie UV-Visible» Oran, 2012
- [15] L. Flesinski «Étude De La Stabilité Des Emulsions Et De La Rhéologie Interfaciale Des Systèmes Pétrole Brut/Eau : Influence Des Asphaltènes Et Des Acides Naphténiques» Pau, 2011
- [16] G.V. Chilingarian T.F. Yen «Asphaltenes And Asphalts, 1» vol. 40A, Californie: Elsevier Science, 15, 1994
- [17] O. C. Mullins «The Modified Yen Model» Energy & Fuels, 24:104, 2179-2207, 2010
- [18] O. C. Mullins, H. Sabbah, J. Eyssautier, A. E. Pomerantz, L. Barré, A. Ballard, Y. Ruiz-Morales, M. Mostowfi, R. Mcfarlan «Advances in Asphaltene Science and the Yen–Mullins Model» Energy & Fuels, 3986-4003, 2012

Références bibliographiques

- [19] E. Papirer, C. Bourgeois, B. Siffert, H. Balard «Chemical Nature And Water/Oil Emulsifying Properties Of Asphaltenes» FUEL, 61, 732-734, 1982
- [20] T. Yen, G. Chilingarian «Asphaltènes et Asphaltes, 2» 1er édition éd., vol. 40B, Elsevier, Éd., Los Angeles, Californie: Elsevier Science, Chapitre 13, 2000
- [21] E. Papirer, J. Kuczynski, B. Siffert «Surface Properties Of Heavy Petroleum Distillation Residues» Fuel, 64:12, 283-285, 1985
- [22] S. H. Huang, M. Radosz «Equation Of State For Small, Large, Polydisperse, And Associating Molecules» Industrial & Engineering Chemistry Research, 29:111, 2284-2294, 1990
- [23] J. G. S. Simon I. Andersen, «Observations On The Critical Micelle Concentration Of Asphaltenes» Fuel, 72:19, 1343-1344, 1993
- [24] M. Boukherissa «Etude De La Stabilité Des Asphaltènes Dans Le Pétrole» Metz, 2008.
- [25] G. Hotier, M. Robin «Action De Divers Diluants Sur Les Produits Pétroliers Lourds : Mesure, Interprétation Et Prévision De La Floculation Des Asphaltènes» Oil & Gas Science and Technology, 38:101, 101-120, 1983
- [26] G. A. Mansoori, K.J. Leontaritis, «Asphaltene Flocculation During Oil Production and Processing: A Thermodynamic Colloidal Model» chez SPE international symposium on oil field chemistry , Texas, 1987
- [27] S. M. Rahoma, C. S. Ramos, W. Loh «Aggregation Behavior of Two Asphaltenic Fractions in Aromatic Solvents» Energy & Fuels, 13:12, 323-327, 1999
- [28] S. J. Abedi, S. Seyfaie, J. M. Shaw «Unusual Retrograde Condensation And Asphaltene Precipitation In A Model Heavy Oil System» Petroleum Science and Technology, 16:13-4, 209-226, 1998
- [29] S. M. Rahoma, W. Loh, C. S. Ramos, V. R. Almeida «Reversibility and Inhibition of Asphaltene Precipitation in Brazilian Crude Oils» chez Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference, Rio de Janeiro, 1997
- [30] H. Rassamdana, B. Dabir, M. Nematy, M. Farhani, M. Sahimi «Asphalt Flocculation and Deposition: I. The Onset of Precipitation» AIChE Journal, 42:11, 10-22, 1996
- [31] T. H. Frank Chung «Modeling Of Asphaltene And Wax Precipitation,» Bartlesville, OK 74005, 1991
- [32] R. M. Murzakov, S. A. Sabanekov, Z. I. Syunyaev «Influence Of Petroleum Resins On Colloidal Stability Of Asphaltene-Containing Disperse Systems» Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 16, 674-677, 1980
- [33] R. Chibane «Etude De La Déposition Des Asphaltènes Dans La Périphérie Du Champ De Haoud Berkaoui» 2013
- [34] D. E. Briggs, B. Ho «Small Angle; X-Ray Scattering From Coal-Derived Liquids» Colloids and Surfaces, 4, 285-303, 1982.
- [35] S. I. Andersen, K. S. Birdi «Aggregation Of Asphaltenes As Determined By Calorimetry» Colloid Interface Science, 142:12, 497-502, 1991
- [36] C. Marchal « Etude de la Distribution Catalytique a la Stabilité des Efluentes en Hydroconversion des Résidus Sous vide» Thèse de doctorat., université Claude Berard, Lyon , 2010
- [37] K. A. Ferworn, A. K. Mehrotra, W. Y. Svrcek «Measurement Of Asphaltene

Références bibliographiques

- Agglomeration From Cold Lake Bitumen Diluted With N-Alkanes» The Canadian Journal of Chemical Engineering, 77:105, 699-832, 1993
- [38] S. L. Kokal, J. Najman, S. G. Sayegh «Measurement And Correlation Of Asphaltene Precipitation From Heavy Oils By Gas Injection» Journal of Canadian Petroleum Technology, 31, 14, 24, 1992
- [39] X-Y. Zou, L. Dukhedine-Lalla, X. Zhang, J. M. Shaw «Selective Rejection of Inorganic Fine Solids, Heavy Metals, and Sulfur from Heavy Oils/Bitumen Using Alkane Solvents» Industrial & Engineering Chemistry Research, 43, 122, 7103-7112, 2004
- [40] J. S. B. Jianxin Wang, «Asphaltene Stability in Crude Oil and Aromatic Solvents The Influence of Oil Composition» Energy & Fuels, 17:106, 1445-1451, 2003
- [41] C. Epoune Lingome «Nouveaux Agrotensioactifs Glycolipidiques: synthèse, Propriétés Physico-chimiques et Application et Polymérisation» Lyon, 2011
- [42] M. EL. Benhamza «Nouvelles Formulations Pour Peintures, Résines Et Adjuvants» Guelma, 2010
- [43] C. Ludot «Développement De Méthodologies De Synthèse De Tensioactifs Glycosidiques A Partir De Biomasse Lignocellulosique» Reims , 2013
- [44] L. Chen, J-X. Xiao, K. Ruan, J. Ma «Homogeneous Solutions of Equimolar Mixed Cationic–Anionic Surfactants» Langmuir, 18:120, 7250-7252, 2002
- [45] V. Nardello-Rataj, J. F. Ontiveros «Techniques De L'ingénieur» 2006
- [46] W. Guo, Z. Li, B. M. Fung, E. A. O'Rear, J. H. Harwell «Hybrid Surfactants Containing Separate Hydrocarbon And Fluorocarbon Chains» Journal of Physical Chemistry, 96:116, 6738-6742, 1992
- [47] R. Chaghi «Etude De La Solubilisation Des Produits Organique A Faible Masse Moléculaire Dans Un Système Micellaire» Montpellier , 2007
- [48] Y. Mameri «Photo-transformation de tensioactifs anionique induite par oxyhydroxyde de fer(III) (goethite) en solution aqueuse» constantine, 2010
- [49] A. Asselah «Synthèse Photochimique De Tensioactifs A Base De Matière Grasse» Thèse de Doctorat, USTHB, 2015
- [50] R. J. Farn «Chemistry and Technology of Surfactants» Blackwell Publishing Ltd, 315, 2006
- [51] T. W. Healy, P. Somasundaran, D. W. Fuerstenau «Adsorption Of Alkylbenzene Sulfonate (A.B.S.) Surfactants At The Alumina-Water Interface» Journal of Colloid and Interface Science, 37:103, 595-602, 1971
- [52] P. Mukerjee, K. J. Mysels «Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems» L. M. Branscomb, Éd., Washington,: National Bureau of Standards, 1971
- [53] M. J. Rosen «Surfactants and Interfacial Phenomena» Third Edition, John Wiley & Sons, Inc., 2004
- [54] A. Ebringerová, B. Smestad Paulsen, O. A. Seoud, R. A. Muzzarelli, S. E. Harding «Polysaccharides I: Structure, Characterisation and Use» 1 éd., T. Heinze, Éd., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005
- [55] P. Mukerjee, K. Mysels, P. Kapauan «Counterion Specificity In The Formation Of Ionic Micelles-Size, Hydration, And Hydrophobic Bonding Effects» The Journal of Physical Chemistry, 71:113, 4166-4175, 12 1967

Références bibliographiques

- [56] W. Griffin, «Classification of Surface-Active Agents by “HLB”» The Journal of the Society of Cosmetic Chemists, 01, 311-326, 1949
- [57] X. Jin, D. A. Streett, C. A. Dunlap, M. E. Lyn «Application Of Hydrophilic–Lipophilic Balance (HLB) Number To Optimize A Compatible Non-Ionic Surfactant For Dried Aerial Conidia Of Beauveria Bassiana» Biological Control, 46:12, 226-233, 2008
- [58] F. Krafft, A. Sten, H. Wiglow «Partie III: Le Savon Sous Forme De Cristalloïdes» 27:103, 2566-2573, 1895
- [59] J. A. Cella, D. N. Eggenberger, D. R. Noel, L. A. Harriman, H. J. Harwood «The Relation of Structure and Critical Concentration to the Bactericidal Activity of Quaternary Ammonium Salts¹» Journal of the American Chemical Society, 74:108, 2061–2062, 1952
- [60] M. Minana-Pérez, «Applications Pharmaceutiques Et Cosmétiques Des Sufactifs» Mérida, 1991
- [61] M. A. Andersen, D. C. Thomas, D. C. Teeters «A New Formation Wettability Test: The Dynamic Wilhelmy Plate Wettability Technique» chez SPE Enhanced Oil Recovery Symposium, Oklahoma, 1988
- [62] G. Jiang «Gas Wettability of Reservoir Rock Surfaces with Porous Media» 1 éd., Elsevier, Éd., Beijing: Gulf Professional Publishing, 2018
- [63] T. Young «An Essay On The Cohesion Of Fluids» Philosophical Transactions of the Royal Society, 95, 65-87, 1805
- [64] J. Berg «Wettability» Journal of Dispersion Science and Technology, 14:16, 717-718, 1993
- [65] E. Lacassagne «Etude Des Phénomènes De Mouillabilité Et Des Cinétique D'imprégnation Des Electrodes Positives Par L'électrolyte: Application Aux Batteries Lithium-Ion» Lyon, 2014
- [66] D. Quéré «Le Monde Imperméable» Conférence: Nouveaux matériaux pour l'art-Nanoart, Paris, 2009
- [67] J. Jurin «An Account Of Some Experiments Shown Before The Royal Society; With An Enquiry Into The Cause Of The Ascent And Suspension Of Water In Capillary Tubes» Royal Society, 30:1355, 1719
- [68] A. Marmur «Penetration And Displacement In Capillary Systems Of Limited Size» Advances in Colloid and Interface Science, 39, 13-33, 1992
- [69] H. Kayser «A Propos De La Compression Des Gaz Sur Les Surfaces En Fonction De La Pression Et De La Température» Annalen der Physik und Chemie (annales de physique et de chimie)» 248:104, 526–537, 1881
- [70] F. Benbrahim, H. Bellil «Adsorption D'un Colorant De Bleu De Méthylène En Solution Aqueuse Sur Un Bioadsorbant Issu De Déchet Agricole» Saida , 2019
- [71] M. Douadi, A. Medakene «Etude de l'adsorption d'une eau polluée par des hydrocarbures sur charbon actif» Ouargla, 2017
- [72] N. Boualla, A. Benziane «Etude Expérimentale Sur L'élimination Des Nitrates Par Adsorption Sur Des Argiles Activées Et Non Activées De La Sebkhia d'Oran» Afrique Science, 07:102, 56-73, 2011
- [73] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, E. Teller «On a Theory of the van der Waals

Références bibliographiques

- Adsorption of Gases» Journal of American Chemical Society, 62, 1723-1732, 1940
- [74] S. W. Sing, D. H. Everett, A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska «Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems» Pure & Applied Chemistry, 57:14, 603-619, 1985
- [75] C. H. Giles, D. Smith, A. Huitson «A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm» Journal of Colloid and Interface Science, 47:103, 755-765, 1974
- [76] L. Irving «The Adsorption Of Gases On Plane Surfaces Of Glass, Mica And Platinum» 40:109, 1361-1401, 1918
- [77] T. Webber, R. K. Chakravorti «Pore And Solid Diffusion Models For Fixed-Bed Adsorbers» AIChE Journal, 20, 228-238, 1974
- [78] G. Limousin, J-P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthès, M. Krimissa «Sorption Isotherms: A Review On Physical Bases, Modeling And Measurement» Applied Geochemistry, 22, 249-275, 2006
- [79] T. Masmoudi «Incidence De La Minéralisation Sur L'élimination Du Mercure Par Deux Procédés Physico-Chimiques. Application A Deux Effluents Résiduels» Biskra, 2018
- [80] E. Lundelius «Adsorption Et Solubilité » Science des colloïdes et des polymères, vol. 26:104, 07, 1920
- [81] N. Nordine «Etude Expérimentale Du Potentiel D'adsorption De Polluants Métalliques Sur La Sciure De Bois Brute Et Modifiée. Analyse Cinétique Et Thermodynamique» sidi bel abbès, 2018
- [82] K. Oura, V. G. Lifshits, A. Saranin, A. V. Zotov, M. Katayama «Surface Science, An Introduction» Berlin: Springer, 2003
- [83] R. Abdelbaki «Étude De L'adsorption De Colorants Organiques (Rouge Nylosan Et Bleu De Méthylène) Sur Des Charbons Actifs Préparés À Partir Du Marc De Café» constatine, 2010
- [84] M. Afif Chaouche, A. Toudji «Etude De Biodégradabilité Des Méthyl Esters Sulfonates Ainsi De Leur Efficacité Comme Inhibiteurs De Corrosion Anti-Dépôt Du Sulfate De Barium Et Anti-Calcaire» Boumerdes, 2017
- [85] Chemithon, «Methyl Ester Sulfonate The Next Generation Surfactant» chez European Committee of organic surfactants, 2008
- [86] H. E. Okafor, Y. Sukirman, R. Gholami «Etude De L'adsorption Et La Mouillabilité De Sulfonate D'ester Méthylique De Asphaltes» chez OP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 2016
- [87] M. Sarveen, S. Siwayanan, S. Nur Anisah, S. Surej Kumar, A. Babar «Exploring the Potential Application of Palm Methyl Ester Sulfonate as an Interfacial Tension Reducing Surfactant for Chemical Enhanced Oil Recovery» Key Engineering Materials, 797, 402-410, 2019
- [88] S. Majidaie, M. Mushtaq, I. M. Tan, B. Demiral «Non-Petrochemical Surfactant For Enhanced Oil Recovery» chez SPE International, Oman, 2012
- [89] C. Aronica, E. Jeanneau «Diffraction Des Rayons X: Techniques Et Etudes Des Structures Cristallines» Culture Science Physique, Lyon, 2009
- [90] G. Binson «Validation D'une Méthode De Dosage De Préparations Buvables

Références bibliographiques

- Pédiatriques A L'aide De La Spectrométrie UV/Raman Directe» Poitier, 2017
- [91] A. Gratien «Spectroscopie ultraviolet-visible et infrarouge de molécules clés atmosphériques» paris, 2008
- [92] N. Bouchikhi «Comportement En Solutions Aqueuses Du Système Copolymère Cationique/ SDS (P4VP Modifiés/SDS)-Influence Du Degré De Neutralisation» Tlemcen91, 2010
- [93] M. Moiré «Etude Des Propriétés Interfaciales Eau/Huile/Tensioactifs Par Microfluidique : Application A L'eor Chimique» 2015
- [94] M. Swistek «Caractérisation Et Valorisation De Residus Hydrocarbones Lourds Charbonniers Et Petrolier» Metz , 1992
- [95] M. Corti, C. Minero, V. Degiorgio «Cloud Point Transition In Nonioniquemicellar Solution» Journal of Physical Chemistry, 88:12, 309-317, 1984
- [96] Y. Moroi «Micelles, Theoretical and Applied Aspects» 1 éd., S. US, Éd., Springer Science Business Media New York, 113-129, 1992