

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA BOUMERDES  
DEPARTEMENT DU GENIE DE L'ENVIRONNEMENT



En vue de l'obtention du diplôme  
De *MASTER en GENIE DES PROCÉDES*

Option : *Traitement des eaux*

**Etude de biodégradabilité des méthyl esters sulfonates  
ainsi de leur efficacité comme inhibiteurs de corrosion  
anti-dépôt du sulfate de barium et anti-calcaire .**

Soutenu le : 01 juillet 2017

Par : TOUDJI Amira  
AFIF CHAUCHE M'yassa

Jury de soutenance :

Présidente	F.BOUMECHHOUR	MCB	UMBB
Examineur	AR.YEDOU	Professeur	UMBB
Promotrice	A.ASELAH	MCB	UMBB
Examineurs	H.BALLOUL	MCA	UMBB

*Année universitaire 2016/2017*

# **REMERCIEMENT**

*En premier lieu nous tenons à remercier DIEU notre créateur qui nous a donné la force pour accomplir ce travail.*

*Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à notre promotrice M<sup>elle</sup> ASSELAH.A, Maitre de conférences B à l'UMBB, de nous avoir fait confiance en acceptant de nous encadrer et surtout son soutien indéfectible, par ses conseils et ses suggestions et pour s'être rendu disponible quand cela était nécessaire. Merci de votre réactivité pour l'accomplissement de ce travail.*

*Nos remerciements vont également à tous les membres de jury : M<sup>me</sup> Boumechehour.F, Maitre de conférences B à l'UMBB, Mr Yeddou. A.R, Professeur à l'UMBB et M<sup>r</sup> Baloul.H, Maitre assistant A à l'UMBB, d'avoir accepté de juger et d'examiner notre travail.*

*Toutes nos reconnaissances vont à l'ensemble des enseignants de département de génie de l'environnement pour leurs efforts et conseils pendant les trois ans de formation.*

*Nos sincères remerciements à M<sup>me</sup> Mouraia.A et à tous les ingénieurs du laboratoire environnement DTD.*

*Nous remercions tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail et qui ne m'ont pas été avares de leurs conseils et soutiens.*

*Amira et M'yassa.*

# Dédicaces

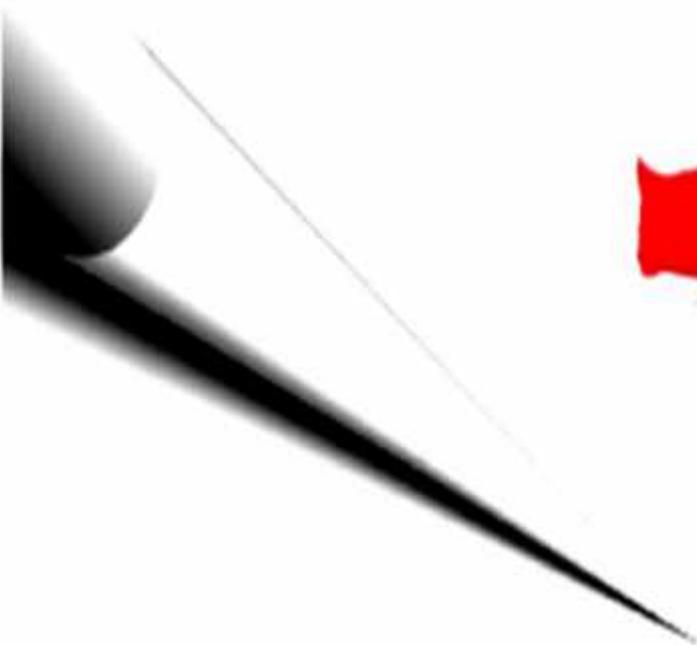
*A la mémoire de mon père,*

*A la lumière de ma vie, ma mère,*

*A mes très chers frères,*

*A tous ceux qui, par un mot, m'ont donné la force de  
continuer*

*M'yassa.*



# Dédicaces

À MES CHERS PARENTS

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être.

A ma très chère grand-mère.

A ma sœurs (Asma) A mes frères ( Aymen, Abdou et Maminou).

A une personne exceptionnelle.

A toute ma famille.

A mes meilleures amies Sara, Houria, Khedidja, Latifa, Myassa qui ont partagés avec moi les bons et les mauvais moments durant mes études.

Amira.



## Liste des figures

---

Liste des figures	pages
Figure N° II-1 : Représentation conventionnelle d'un tensioactif.....	12
Figure N° II-2: Origine de la tension superficielle.....	12
Figure N° II-3 : Organisation des tensioactifs en solution.....	13
Figure N° II-4 : Diagramme de phase d'un tensioactif soluble dans l'eau.....	15
Figure N° II-5 : Comportement des tensioactifs en milieu aqueux- phénomène de micellisation.....	16
Figure N° II-6 : Les différentes sortes de micelles: micelles directes et micelles inverses.....	17
Figure N° II-7: Principales organisations structurales de tensioactifs en milieu aqueux...	18
Figure N° II-8: Adsorption d'un inhibiteur organique sur la surface métallique en milieu aqueux.....	19
Figure N° II-9 : Les émissions totales de gaz à effet de serre de l'industrie chimique de l'Europe entre 1990 et 2011.....	27
Figure N° III-1 : Mécanisme de biodégradabilité primaire/finale.....	32
Figure N° III-2 : Exemple de courbe de biodégradation.....	34
Figure N° IV-1 : Classement des inhibiteurs de corrosion.....	42
Figure N° I-1 : Biodégradation des MES et du SDS.....	59
Figure N° I-3 : Mécanisme de biodégradation.....	60
Figure N° II-1: Variation de la perte de masse en fonction de la concentration des C <sub>12</sub> MES, C <sub>14</sub> MES, C <sub>16</sub> MES, et de SDS.....	64
Figure N° II-2 : Variation de l'efficacité en fonction de la concentration des C <sub>12</sub> MES, C <sub>14</sub> MES, C <sub>16</sub> MES, et de SDS.....	65
Figure N° II-3 : Schéma représentatif de la chaîne électrochimique de mesure.....	66
Figure N° II-4: Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration des MES.....	68
Figure N° II-5 : Evaluation d'efficacité en fonction de concentration des MES a 35°C....	68
Figure N° III-1 : Evolution de la turbidité des mélanges eau d'injection- eau de gisement en présence des MES a différente concentration.....	71
Figure N° III-2 : Evolution de l'efficacité des MES dans inhibition de formation des BaSO <sub>4</sub> a différente concentration.....	71

## Liste des tableaux

---

Tableaux :	pages
Tableau N° I. 1: Les eaux, leurs utilisations et leurs sources.....	5
Tableau N° II-1: Classification conventionnelle des tensioactifs.....	21
Tableau N° II-2: Récapitulatif des différents types de tensioactifs et leurs applications...	24
Tableau N° I-1 : Mesure de la DCO.....	57
Tableau N° I-2: Mesure de pH.....	58
Tableau N° I-3 : Résultats obtenus pour l'essai de biodégradation. ....	58
Tableau N° II-1 : Composition chimique de l'échantillon d'acier au carbone .....	61
Tableau N° II-2: Composition chimique de l'eau Barémienne .....	61
Tableau N° II.3: Perte de masse et efficacité en fonction de concentrations de C <sub>12</sub> MES..	63
Tableau N° II.4: Perte de masse et efficacité en fonction de concentration de C <sub>14</sub> MES...	63
Tableau N° II-5 : Perte de masse et efficacité en fonction de concentration de C <sub>16</sub> MES...	63
Tableau N° II-6 : Perte de masse et efficacité en fonction de concentration de SDS.....	63
Tableau N° II-7: Paramètres électrochimiques obtenu par la technique de résistance de polarisation linéaire pour différentes concentrations de C <sub>12</sub> MES .....	66
Tableau N° II-8: Paramètres électrochimiques obtenu par la technique de résistance de polarisation linéaire pour différentes concentrations de C <sub>14</sub> MES.....	67
Tableau N° II-9: Paramètres électrochimiques obtenu par la technique de résistance de polarisation linéaire pour différentes concentrations de C <sub>16</sub> MES.....	67
Tableau N° III-1 : Variation de la turbidité en fonction de la concentration des MES.....	70
Tableau N° III-2 : tableau donnant la dureté en fonction des concentrations des MES.....	73

# Sommaire

---

Dédicace	
Remerciements	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
	Pages
Introduction générale .....	1
Partie théorique	
Chapitre I	
1.1.Ressources mondiales en eaux.....	3
1.2.La classification des eaux.....	3
1.2.1.Eaux naturelles.....	3
1.2.1.1.Eaux souterraines.....	3
1.2.1.2.Eaux de surface .....	3
1.2.1.3.Eaux des mers et des océans.....	4
I.3. Eaux de consommation .....	4
I.4.Eaux industrielles .....	4
I.5.Les eaux des champs pétrolières :	5
1.4.1. Les eaux de gisement .....	6
1.4.1.1.Composition .....	6
1.4.1.2.Compressibilité .....	6
1.4.1.3.Viscosité .....	6
1.4.1.4.Les types d'eaux de gisement .....	6
I.5.2. Les eaux d'injection.....	7
1.5.2.1.L'eau du maintien de pression .....	7
1.5.2.2.Les eaux de lavage .....	7
I.6. La pollution des eaux .....	7
I.6.1. Classification de la pollution .....	8
I.6.2.Les eaux usées domestiques .....	8
I.6.3.Les eaux usées industrielles .....	9
I.7.Pollution par les tensioactifs .....	9
Chapitre II	
II.1. Historique bref des tensioactifs .....	11
II.2.Définition et propriétés.....	11
II.2.1.Tension superficielle.....	12

## Sommaire

---

II.2.2.La concentration micellaire critique (CMC).....	13
II.2.3. Facteurs influençant à la CMC.....	13
II.2.3.1.Effet de l'ajout d'électrolyte .....	13
II.2.3.2.Effet de la structure du tensioactif .....	14
II.2.3.4.Effet de la température.....	14
II.2.4.Température de Krafft ( $T_K$ ).....	14
II.2.5.Balance hydrophile-lipophile.....	15
II.2.6.Phénomènes d'adsorption .....	16
II.2.6.1. Adsorption des tensioactifs en solution aqueuse .....	16
II.2.6.2.Adsorption des inhibiteurs à la surface des métaux .....	17
II.2.6.2.1. Adsorption physique .....	20
II.2.6.2.2. Adsorption chimique .....	20
II.2.6.3. Isothermes d'adsorption .....	20
II.2.6.3.1. Isotherme de Langmuir :	20
II.2.6.3.2.Isotherme de Frumkin .....	20
II.3.Classification des tensioactifs.....	21
II.3.1. Les tensioactifs anioniques .....	21
II.3.2. Les tensioactifs cationiques .....	21
II.3.3. Les tensioactifs zwitterioniques .....	21
II.3.4. Les tensioactifs non ioniques .....	22
II.4.Propriétés des tensioactifs et domaines d'utilisation.....	22
II.5.Les différentes applications selon le type de tensioactif .....	24
II.6.Impact sur l'environnement, la santé et réglementation .....	25
II.6.1. Environnement .....	25
II.6.2. Santé .....	27
II.6.3. Réglementation .....	27
II.7. Les methyl esters sulfonates de sodium (MES) .....	28
II.7.1. Bref aperçu sur les MES .....	28
Chapitre III	
I.1. La Biodégradation .....	30
I.2. La biodégradabilité .....	30
I.2.1. Facteurs influençant la biodégradation .....	30
I.3. Les types de biodégradabilité .....	31

# Sommaire

---

I.3.1.La biodégradabilité aérobie .....	31
I.3.2.La biodégradabilité anaérobie .....	31
III.4.La biodégradation ultime (finale) et primaire .....	31
III.4.1. La biodégradation ultime .....	31
III.4.2. La biodégradabilité primaire .....	32
III.5. Les tests de biodégradation, principe et applications réglementaires .....	32
I.6. La demande biochimique en oxygène .....	32
III.6.1. Principe .....	32
III.6.2. Méthodes de mesure de DBO .....	33
III.6.2.1. Les méthodes manométriques .....	33
III.7.Demande chimique en oxygène(DCO).....	33
Chapitre IV	
IV.1.Généralités sur la corrosion .....	35
IV.2.Types de corrosion .....	35
IV.2.1. La corrosion chimique.....	35
IV.2.1. La corrosion électrochimique.....	35
IV.2.2. La corrosion biochimique.....	36
IV.3.Corrosion dans l'industrie pétrolière.....	36
IV.3.1.Corrosion des pipelines .....	37
IV.3.2.Les facteurs influençant la corrosion pétrolière .....	37
IV.3.3.Lutte contre la corrosion pétrolière .....	39
IV.3.3.1.Protection par revêtement .....	40
IV.3.3.2.Protection cathodique .....	40
IV.3.3.3.Protection par inhibition.....	40
IV.4.2. Propriétés des inhibiteurs de corrosion .....	41
IV.4.3. Les classes d'inhibiteurs .....	41
IV.4.3.1. Inhibiteurs organiques .....	42
IV.4.3.2. Inhibiteurs minéraux .....	43
IV.4.3.3. Inhibiteurs anodiques .....	43
IV.4.3.4. Inhibiteurs cathodiques .....	43
IV.4.3.5. Inhibiteurs conduisant à la formation d'un film .....	43
IV.5. Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion .....	44
IV.5.1. Méthode par perte de masse .....	44
IV.5.2. Méthodes électrochimiques .....	44
IV.5.2.1. Mesure du potentiel de corrosion .....	44
IV.5.2.2. Tracé des courbes transitoires intensité-potentiel .....	45
IV.5.2.3. Mesure de la résistance de polarisation par le tracé de la courbe $I = f(E)$ au voisinage du potentiel de corrosion .....	45
IV.5.2.4. La spectroscopie d'impédance électrochimique .....	45
IV.5.3. Analyse de surface .....	46
IV.5.3.1. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS) .....	46
IV.5.3.2 Microscopie optique et microscopie électronique à balayage.....	46
Chapitre V	
V.1.Compatibilité des eaux.....	48
V.2.Les dépôts rencontrés dans les eaux des champs pétroliers .....	48
V.2.1.Carbonate de calcium ( $\text{CaHCO}_3$ ) <sub>2</sub> .....	48
V.2.2.Sulfate de baryum ( $\text{BaSO}_4$ ).....	49

## Sommaire

---

V.2.3. Sulfate de strontium ( $\text{SrSO}_4$ ).....	49
V.2.4. Sulfate de calcium ( $\text{CaSO}_4$ ).....	49
V.2.5. Le chlorure de sodium ( $\text{Na Cl}$ ).....	49
V.3. Les paramètres influençant la formation des dépôts.....	50
V.3.1. Influence de la température.....	50
V.3.2. Influence de la pression.....	50
V.3.3. Influence de pH.....	50
V.3.4. Influence de la salinité.....	51
V.3.5. Influence de degré de dissociation.....	51
V.3.6. Influence des ions communs.....	51
V.3.7. La nature des parois.....	52
V.4. Moyens de lutte contre les dépôts.....	52
V.4.1. Procédé mécanique.....	52
V.4.2. Procédé physique.....	52
V.4.3. Procédé soustractif.....	52
V.4.4. Procédé additif.....	52
Partie expérimentale	
Représentation du DTD.....	53
Chapitre I :	
II. Etude de biodégradabilité des MES.....	57
Chapitre II	
II. Etude d'efficacité des MES comme inhibiteurs de corrosion.....	62
II.1. Technique de la perte de masse.....	62
II.2. La résistance de polarisation linéaire.....	66
Chapitre III :	
III. Etude d'efficacité des MES dans l'inhibition de formation des dépôts de sulfate de baryum et carbonates de calcium.....	71
III.1. Les dépôts de sulfate de baryum.....	71
III.2. les dépôts de carbonates de calcium.....	73
Conclusion.....	75
Références bibliographiques	
Annexe	

# Sommaire

---

La récupération du pétrole par drainage naturel dans les gisements d'huile, dépasse rarement les 30%. L'exploitation de ces derniers conduit à une diminution des forces de compression et celles des couches géologiques qui deviennent insuffisantes pour faire jaillir le pétrole en surface.

Les chercheurs accélèrent leurs recherches sur de nouvelles technologies d'extraction, en procédant à l'injection d'eau pour maintenir la pression interne des gisements. Les eaux d'injection utilisées dans cette récupération peuvent être tirées de diverses sources, les lacs, les rivières,..., mais généralement on emploie dans ce genre d'opérations des eaux de puits. L'utilisation de l'eau comme agent de déplacement doit satisfaire deux conditions : elle ne doit pas corroder les installations au point de raccourcir leur durée de vie exagérément, et l'eau et les produits de corrosion par l'eau ne doivent colmater ni les installations ni les abords des puits dans lesquels on l'injecte.

Malheureusement, il existe des problèmes de corrosion et des dépôts tels que les sels de sulfate de baryum et de carbonate de calcium, qui se forment au cours de l'exploitation et qui provoquent des dégradations irréversibles particulièrement dangereuses pour les installations et atteindre même la roche réservoir. Pour éviter ces problèmes ou diminuer les risques, l'ajout de produits de traitement devient indispensable.

Les produits tensioactifs ou surfactants ou agents de surface sont de part leurs multiples applications, irremplaçables. Ils ne servent pas seulement pour le lavage ou le nettoyage mais également pour l'élaboration de textiles, de produits cosmétiques ou alimentaires, de matières plastiques, de peintures et de vernis et de la récupération assistée du pétrole. De même ils sont nécessaires pour l'élaboration de matériaux comme les métaux, le cuir, pour l'obtention de pesticides ou l'utilisation comme inhibiteurs de corrosion. Compte-tenu des importants volumes produits chaque année et du développement des comportements respectueux de l'environnement, les tensioactifs doivent répondre de plus en plus à des impératifs de biodégradabilité pour la sauvegarde de l'environnement. Le taux des tensioactifs dans notre environnement a atteint un seuil de toxicité insupportable au point de menacer les ressources en eau potable. Les principaux dommages causés par les tensioactifs sont le dysfonctionnement des stations de traitement des eaux, les milieux aquatiques: la mort des poissons, la pollution des eaux, l'eutrophisation des écosystèmes,...etc. C'est pour cette raison que l'avènement de la réglementation REACH (Réglementation, enregistrement, autorisation, des produits chimiques) en 2006 dont l'objectif est d'améliorer la protection et la santé

humaine et de l'environnement contre les produits chimiques dont les agents de surface a permis de fixer les valeurs de biodégradabilité des agents de surface rejetés dans les eaux épurées et les valeurs exigées pour leur mise sur le marché.

C'est dans cette thématique que la Division Technologie et de Développement DTD (EX-CRD) nous a confié l'étude de la biodégradabilité, du pouvoir anti-corrosion, du pouvoir anti-calcaire et anti-dépôt du  $\text{BaSO}_4$  d'une classe de tensioactifs anioniques nommée méthyl esters sulfonates de sodium (MES) issue d'acides gras et donc de ressources renouvelables. Trois tensioactifs appartenant à cette classe de tensioactifs, à savoir : le lauryl méthyl esters sulfonate de sodium ( $\text{C}_{12}$ -MES), myristyl méthyl esters sulfonate de sodium ( $\text{C}_{14}$ -MES) et le palmityl méthyl esters sulfonate de sodium ( $\text{C}_{16}$ -MES) ont été pris comme échantillons, en plus du sodium dodécyl sulfate (SDS) qui représente un tensioactif anionique de référence connu pour ses bonnes propriétés et dont l'origine est synthétique afin de faire une comparaison entre les résultats obtenus. La biodégradation a été étudiée par la méthode respirométrique selon la norme ISO9408. Le pouvoir inhibiteur de corrosion a été étudié par deux méthodes à savoir la perte de masse et la résistance de polarisation linéaire. Enfin nous avons testé ces tensioactifs en tant que produits anti-calcaire de carbonate de calcium et anti-dépôts de sulfate de baryum.

Notre travail est divisé en deux parties en plus de l'introduction et de la conclusion :

La partie théorique comportant cinq chapitres :

- Généralités sur les eaux.
- Les tensioactifs.
- La biodégradabilité.
- La corrosion.
- Les dépôts.

La deuxième partie est expérimentale, dans laquelle nous présentons l'unité DTD ou nous avons réalisé notre stage ainsi que les protocoles expérimentaux, les résultats et leur interprétation.

Nous terminons ce travail par une conclusion générale ainsi que les perspectives envisageables pour la poursuite de cette étude.

L'eau est un composé très abondant dans la nature, son volume a été estimé à la surface du globe terrestre à une valeur supérieure à 1 milliard de  $\text{km}^3$  et couvre 70% de la terre, tandis que la consommation mondiale ne dépasse pas  $1500 \text{ km}^3/\text{an}$ . Outre, l'eau libre à la surface de la terre et la glace des glaciers, l'eau est un composant majeur de l'atmosphère et des organismes vivants, dont elle constitue de 50 à 90% du poids indispensable à la vie, catalyseur de nombreuses réactions chimiques [1].

## **1.1. Ressources mondiales en eaux :**

Les ressources mondiales en eaux sont les mers, les océans, les glaciers, les fleuves, les eaux souterraines et enfin les lacs. Toute fois l'essentiel est constitué d'eau de mer (97.2%) et de glace (2.15%) directement inutilisable. L'eau douce, facilement disponible (lacs, certains eaux souterrains), ne représente que 0.07% des ressources totales, soit environ 1 million de  $\text{km}^2$  [1].

## **1.2. La classification des eaux :**

La classification des eaux diffère d'une référence à une autre, quelques-unes les classifient suivant l'origine, d'autres s'intéressent à l'utilisation des eaux.

### **1.2.1. Eaux naturelles :**

#### **1.2.1.1. Eaux souterraines :**

De point de vue hydrogéologique, les couches aquifères se divisent en :

- Nappes phréatiques ou alluviales : Peu profondes et alimentées directement par les précipitations pluvieuses ou les écoulements d'eau en dessus.
- Nappes captives : Plus profondes que les nappes phréatiques elles sont séparées de la surface par une couche imperméable, l'alimentation de ces nappes est assurée par l'infiltration sur leurs bordures.

La nature du terrain sous lequel se trouvent ces eaux est un déterminant de leurs compositions chimiques. Cependant elles sont appelées aussi les eaux propres car elles répondent en général aux normes de potabilité. Pourtant, ces eaux sont moins sensibles aux pollutions accidentelles, elles perdent totalement leur pureté originale dans le cas de contamination par des polluants. Quand une eau souterraine contient une concentration en certains minéraux dépassant les normes de potabilité, mais elle représente des propriétés thérapeutiques on la distribue en bouteilles avec parfois un traitement bien défini, ces eaux sont dites eaux minérales.

## **1.2.1.2. Eaux de surface :**

Ce type d'eaux englobe toutes les eaux circulantes ou stockées à la surface des continents (rivières, lacs, étangs, barrages,...). La composition chimique des eaux de surface dépend de la nature des terrains traversés par ces eaux durant leurs parcours dans l'ensemble des bassins versants. Ces eaux sont le siège, dans la plupart des cas, d'un développement d'une vie microbienne à cause des déchets rejetés dedans et de l'importante surface de contact avec le milieu extérieur. C'est à cause de ça que ces eaux sont rarement potables sans aucun traitement.

## **1.2.1.3. Eaux des mers et des océans :**

Les mers et les océans constituent des énormes réservoirs d'eau, elles représentent près de 97.4% du volume d'eau existant actuellement sur notre planète, le reste est la part des eaux continentales (eaux souterraines et superficielles). Les eaux de mers sont caractérisées par une grande salinité, elles sont dénommées aussi « eaux saumâtres », ce qui rend leur utilisation difficile, notamment leur coût très élevé pour leur traitement.

## **I.3. Eaux de consommation :**

Ce sont les eaux destinées à la consommation domestique, elles ont connu une énorme croissance suite au développement démographique et à l'amélioration des conditions de vie des populations. La consommation domestique en eau varie de quelques litres par jour dans les pays sans adduction publique et à faible confort ménager jusqu'à plusieurs centaines de litres dans les pays très développés. Même si ce n'est qu'une petite quantité qui va être bu, jamais ces eaux ne sont distribuées qu'après traitement, trois facteurs déterminent le choix d'un traitement :

- La quantité : La source doit couvrir la demande, en toute circonstance.
- La qualité : de l'eau brute dont on dispose doit être compatible avec la législation en vigueur.
- L'économie : Le coût d'investissement et de fonctionnement du procédé de traitement relatif à chacune des ressources disponibles est déterminant lors de la prise d'une décision.

## **1.4. Eaux industrielles :**

La qualité et la quantité des eaux utilisées dans l'industrie sont très variables, elles dépendent du type de l'entreprise productrice et de sa taille (voir tableau I.1). Une eau qui va entrer dans un cycle de refroidissement d'une chaudière est moins exigeante que l'eau utilisée dans l'industrie électronique [2].

# Chapitre I | Généralités sur les eaux

**Tableau N° I. 1:** Les eaux, leurs utilisations et leurs sources.

Les eaux et leurs utilisations		Sources d'eau acceptables (souvent après un traitement)
Eau de fabrications	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Agroalimentaire.</li> <li>- Pharmacie.</li> <li>- Papiers blancs.</li> <li>- Textiles.</li> <li>- Teintureries.</li> <li>- Chimie.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Eau moyennement minéralisée.</li> <li>- Eaux de forage.</li> <li>- Eaux de surface peu polluées.</li> </ul>
Eau déminéralisée	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pharmacie.</li> <li>- Chaudières.</li> <li>- Préparation de bains divers.</li> <li>-Rinçages en galvanoplastie.</li> <li>- Eau ultra pure.</li> <li>- Dessalement par osmose inverse.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Eaux de forage.</li> <li>- Eaux de surface peu polluées.</li> </ul>
Eau de refroidissement en circuit semi-ouvert	-Réfrigération atmosphérique.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Eaux de surface pauvres en Cl<sup>-</sup>.</li> <li>-Effluents après traitement tertiaire.</li> </ul>
Eau de refroidissement en circuit ouvert	-Condenseurs et échangeurs.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Eaux de surface.</li> <li>- Eaux de mer.</li> <li>- Effluents après traitement.</li> </ul>
Eau de lavage de gaz ou produit de transport	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Lavage gaz métallurgique et incinération.</li> <li>- Lavage charbon.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Eaux de surface tamisées et prédécantées.</li> <li>- Effluents secondaires.</li> </ul>

## 1.5. Les eaux des champs pétrolières :

L'eau est au cœur de la plupart des activités industrielles. Elle est en effet utilisée dans des nombreux processus industriels. Dans l'industrie pétrolière, l'eau est vitale pour la production et le traitement du pétrole, d'où l'utilisation de divers sources d'eau telles que les eaux souterraines qu'on divise en deux type :

## 1.5.1. Les eaux de gisement :

- L'eau de gisement accompagne le pétrole brut dans le gisement producteur. Cette eau de gisement ou de formation peut provenir soit de l'aquifères qui se trouve à la base des gisements pétrolifères, soit de la roche réservoir elle-même. Cette eau est généralement très chargée en sels jusqu'à sursaturation. Les sel prédominant est le chlorure de sodium, mais il est toujours accompagné de quantités variables de sels de calcium, potassium, magnésium, baryum, strontium, sous forme de sulfates, de carbonates, bicarbonates et chlorures [3].

### 1.5.1.1. Composition :

Celle-ci intéresse le géologue et le spécialiste de gisement pour établir un modèle de gisement : s'il y a plusieurs compositions. Il peut y avoir plusieurs aquifères et dans le cas d'injection d'eau, il faudra étudier la compatibilité avec l'eau injectée.

### 1.5.1.2. Compressibilité :

C'est cette propriété qui permet à l'eau d'un aquifère de drainer un gisement par sa détente, compte tenu de l'extension souvent importante de l'aquifère par rapport à la taille du gisement. Le coefficient de compressibilité isotherme de l'eau est de l'ordre de :

$$C_w = 0,5 * 10^{-4} \text{ (bar)}^{-1}$$

### 1.5.1.3. Viscosité :

Elle peut être définie comme l'ensemble des phénomènes de résistance à l'écoulement se produisant dans la masse d'une matière, pour un écoulement uniforme et sans turbulence. Plus la viscosité augmente, et plus la capacité du fluide à s'écouler facilement diminue, plus l'énergie dissipée par l'écoulement sera importante.

### 1.5.1.4. Les types d'eaux de gisement :

#### ➤ Eaux de formation :

Elles sont communément attribuées à l'aquifère du gisement et accompagnant une phase hydrocarbures. Elles sont variées et classées suivant les éléments chimiques dominants qu'elles renferment.

#### ➤ Eaux interstitielles :

Ce sont des eaux que l'on retrouve dans les petits espaces entre les petits grains d'une roche. Elles sont de deux types :

- Cynégétique : formées au même moment que la roche mère.
- Epigénétique : générées par infiltration dans la roche.

## ➤ **Eaux connées :**

Une eau connée est une eau fossile qui est restée sans contact avec l'atmosphère durant une grande partie d'une période géologique, on peut dire qu'elle est née avec la formation de la roche mère [4].

## ➤ **Eaux de condensation :**

Elles correspondent à la fraction d'eau en phase vapeur accompagnant les fluides de gisement. Elles sont théoriquement moins chargées en éléments relativement faibles.

### **I.5.2. Les eaux d'injection :**

C'est le procédé le plus ancien (fin XIX<sup>e</sup> siècle) et encore le plus employé. Son but est d'augmenter la récupération du pétrole. Le moyen utilisé est souvent un maintien de pression. L'injection peut être soit du type réparti dans la zone à l'huile, soit du type périphérique dans un aquifère existant. Quant aux sources en eau, il s'agit le plus souvent de couches aquifères situées à faible profondeur (lacs, rivières). L'injection de l'eau est favorable pour le gisement hétérogène dont la roche est mouillable à l'eau, ce qui est souvent le cas, sauf pour certains réservoirs carbonatés. Par ailleurs, il faut que l'eau soit injectable : perméabilité suffisante et compatibilité avec l'eau du gisement. En effet un mélange d'eau d'injection avec l'eau de gisement peut provoquer des précipitations inscruables de ( $\text{BaSO}_4$ ) qui bouchent le puits [5].

#### **1.5.2.1. L'eau du maintien de pression :**

Elle est utilisée comme moyen de production pétrolière lorsque la pression statique absolue en tête de puits diminue rapidement au cours de l'exploitation d'un gisement et d'une récupération d'huile en place n'atteindra qu'un très faible pourcentage des réserves estimées [5].

#### **1.5.2.2. Les eaux de lavage :**

Elles sont généralement injectées à la base du « tubing » en vue de nettoyer de temps à autres les puits et dissoudre les dépôts de sel chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ) qui s'y trouvent. Le  $\text{NaCl}$  est le sel le moins gênant pour le producteur, l'injection d'eau douce suffit pour dissoudre les dépôts formés [6].

### **I.6. La pollution des eaux :**

La pollution de l'eau est une dégradation physique, chimique, biologique ou bactériologique de ses qualités naturelles, provoquée par l'homme et ses activités. Elle perturbe les conditions de vie de la flore et de la faune aquatiques ; elle compromet les utilisations de l'eau et l'équilibre du milieu nature. Elle est provoquée par le rejet d'eau salie par nos activités domestiques mais également par les diverses activités industrielles et

agricoles,..., etc. Les activités humaines polluent les milieux naturels aquatiques : l'homme déverse des déchets dans les mers, les océans, les rivières et les lacs (les eaux superficielles). Mais cela touche aussi les réserves d'eaux douces souterraines que l'on appelle les nappes phréatiques (les eaux souterraines). Ces pollutions sont d'origine diverses : chimique, agricole, industrielle et domestique. Elles peuvent provenir de la négligence de l'homme, de virus et bactéries. Ces diverses pollutions perturbent l'écosystème aquatique : disparition de certaines espèces végétales et animales. La pollution de l'eau douce est due aux pesticides utilisés dans l'agriculture pour traiter les champs mais aussi au déversement des eaux usées des populations et des usines directement dans les rivières sans passer par un traitement. L'eau de pluie ruisselle sur le sol, les entraînant dans les rivières. Ces produits s'infiltrant également dans le sol et polluent les nappes phréatiques.

Les polluants organiques ce sont principalement les détergents Les nuisances engendrées par l'utilisation des détergents sont :

- L'apparition de goût de savon,
- La formation de mousse qui freine le processus d'épuration naturelle ou artificielle,
- Le ralentissement du transfert et de la dissolution de l'oxygène dans l'eau [7].

## **I.6.1. Classification de la pollution :**

La pollution est définie comme étant la dégradation d'un milieu par introduction d'un polluant [8], qui peut être une substance chimique, génétique ou de l'énergie. La pollution de l'eau connaît différentes origines : naturelle, domestique, industrielle et agricole.

- **L'origine naturelle** implique un phénomène tel que la pluie, lorsque par exemple l'eau de ruissellement passe à travers des terrains riches en métaux lourds ou encore lorsque les précipitations entraînent les polluants de l'atmosphère vers le sol.
- **L'origine domestique** concerne les eaux usées ménagères (salle de bains, cuisine, etc.), les eaux vannes, ainsi que les eaux rejetées par les hôpitaux, commerces, etc.
- **L'origine agricole et industrielle**, elle concerne par exemple les eaux surchargées par des produits issus de l'épandage (engrais, pesticides) ou encore les eaux contaminées par des résidus de traitement métallurgique, et de manière plus générale, par des produits chimiques tels que les métaux lourds, les hydrocarbures et les détergents.

## **I.6.2. Les eaux usées domestiques :**

Les effluents domestiques sont un mélange d'eaux contenant des déjections humaines : urines, fèces (eaux vannes) et de nettoyage des sols et des aliments (eaux ménagères). Ces eaux sont généralement constituées de matières organiques dégradables et de matières

minérales, ces substances sont sous forme dissoute ou en suspension. Elles se composent essentiellement par des eaux de vanne, et des eaux ménagères. Elles proviennent essentiellement :

- Des eaux de cuisine qui contiennent des matières minérales en suspension provenant du lavage de légumes, de substances alimentaires à base de matières organiques (glucides, lipides, protides) et de produits détergents utilisés pour le lavage de la vaisselle et ayant pour effet la solubilisation des graisses ;
- Des eaux de buanderie contenant principalement des détergents ;
- Des eaux de salle de bain chargées en produits utilisés pour l'hygiène corporelle, généralement des matières grasses hydrocarbonées ;
- Des eaux de vannes qui proviennent des sanitaires, très chargées en matières organiques hydrocarbonées, en composés azotés, phosphatés et microorganismes.

### **I.6.3. Les eaux usées industrielles :**

Les eaux usées industriels sont définies comme étant des rejets liquides issus des procédés d'extraction ou de transformation des matières premières en vue de fabriquer des produits industriels ou biens de consommation. Le traitement de ces rejets présente plusieurs difficultés. La première provient de la diversité des polluants présents dans ces effluents (métaux, hydrocarbures, solvants, polymères, huiles, graisses, sels, ...) et de leur composition différente selon les industries polluantes. Par ailleurs, la toxicité plus fréquente de ces rejets par rapport à des rejets urbains peut impliquer de ce fait des traitements spécifiques.

Une dernière difficulté provient de la variabilité de la charge et des débits à traiter en sortie d'usine qui nécessite une technique suffisamment flexible. Une validation à l'échelle pilote sur un effluent modèle ou moyenne dans le temps peut donc se révéler insuffisante.

Des solutions techniques existent actuellement pour conserver une bonne qualité des eaux de surface: stations d'épuration employant des boues activées, filtres à charbon, etc. Cependant la demande en eau ne fait que s'accroître et les normes internationales, en particulier européennes, deviennent de plus en plus drastiques quant à la qualité des rejets, sont tout particulièrement visés les effluents issus des activités industrielles [3].

### **I.7. Pollution par les tensioactifs :**

La pollution par les tensioactifs est bien souvent liée aux rejets de détergents ou de produits ménagers dans les eaux. En effet ces produits sont composés essentiellement de tensioactifs. Les détergents issus de la pétrochimie provoquent l'empoisonnement et la destruction de la faune, de la flore et de la végétation côtière. La végétation côtière est

principalement rongée et abîmée par les embruns qui sont chargées en tensioactif qui est la molécule responsable de la dangerosité du produit. Le taux des tensioactifs dans notre environnement a atteint un seuil de toxicité insupportable au point de menacer les ressources en eau potable. A la fin des années 1950 et au début des années 1960, les services d'hygiène ainsi que la population se sont rendus compte que la pollution engendrée par l'utilisation de tensioactifs contenus dans les détergents dans les années 1970 provoquant de graves dommages sur l'environnement. Les principaux dommages causés par les détergents sont marins comme la mort des poissons, la pollution des eaux, l'eutrophisation des écosystèmes,... Ce rejet dans les mers provoque l'empoisonnement du plancton qui est la principale nourriture de la plupart des organismes sous-marins [9].

Les études ont démontré qu'il y a de nombreux éléments toxiques qui se trouvent dans les embruns. Mais comme par hasard la principale substance toxique qui se trouve dans les embruns est les tensioactifs. Qui sont devenus une substance agressive en termes de dégradation des végétaux côtiers. Dans les années 2000 la confirmation de la dangerosité des tensioactifs et enfin énoncée par des chercheurs faisant partie de l'institut national français. Il est donc également énoncé que la phytotoxicité des tensioactifs est un vrai problème environnemental [9].

Du point de vue commercial, les surfactants ou tensioactifs ou agents de surface se classifient suivant leur application. Toutefois, on constate que beaucoup de surfactants sont susceptibles d'être utilisés dans plusieurs applications différentes, ce qui provoque des confusions. On est donc amené à classifier les surfactants d'après la structure de leur molécule, ou plus exactement d'après le type de dissociation qu'ils subissent dans l'eau [10].

### **II.1. Historique bref des tensioactifs :**

Les agents de surface, ou tensioactifs ou également surfactifs ou surfactants, sont utilisés depuis longtemps par l'homme. L'usage du savon remonte aux civilisations sumérienne et égyptienne. Pendant plusieurs siècles, il a satisfait la demande en ce qui concerne l'hygiène et la propreté. Avec l'avènement de la société industrielle, de nouveaux agents tensioactifs ont été élaborés, tandis que de nouvelles techniques de lavage et de nouvelles exigences en matière d'hygiène ont été adoptées. Initialement réalisée à partir de matières premières les savons issues d'organismes vivants (huiles végétales et graisses animales), la fabrication industrielle des tensioactifs fait aujourd'hui largement appel aux produits dérivés du charbon et du pétrole. Actuellement, les agents de surface sont largement utilisés que ce soit à des fins domestiques ou industrielles, notamment dans les préparations détergentes. Aussi, après utilisation, les tensioactifs sont susceptibles d'aboutir dans le milieu naturel via les effluents industriels ou domestiques. On a commencé à s'intéresser à leur présence dans le milieu naturel à partir des années soixante lorsque des problèmes de formation de mousse et de toxicité vis-à-vis des organismes aquatiques sont apparus. Depuis, ils ont fait l'objet de nombreux travaux relatifs à leur niveaux de concentration, à leur devenir dans le milieu naturel et à leur toxicité [11].

### **II.2. Définition et propriétés:**

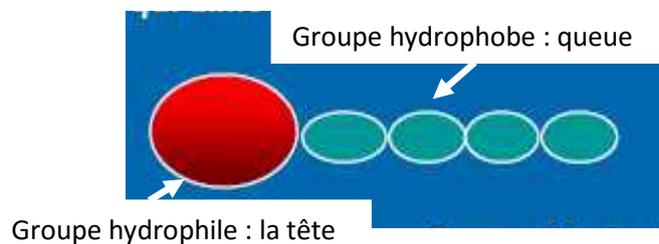
Une molécule tensioactive est un composé chimique d'origines naturelle ou synthétique, constituée de deux parties liées de façon covalente : l'une hydrophile: tête polaire compatible avec l'eau, et l'autre hydrocarbonée : compatible avec les corps gras, donc hydrophobe. Un tensioactif possède deux affinités à la fois qui sont représentées par les deux parties essentielles: une partie hydrophile qui est un groupe fonctionnel comportant un groupe de solubilisation tel que le sulfate le sulfonate ou l'éthoxylate qui produisent une forte interaction avec les solvants polaires particulièrement l'eau, l'autre hydrophobe comportant une collection de groupes d'hydrocarbures. Il faut une affinité suffisante à la fois pour l'eau et pour l'huile sinon une des affinités l'emporte définitivement sur l'autre et la substance perd son caractère surfactif [12-13]. Les tensioactifs sont des molécules qui peuvent modifier les

## Chapitre II | Les tensioactifs

propriétés d'une interface (liquide/air ou liquide/liquide) en abaissant la tension superficielle ou interfaciale.

La partie hydrophile constituant les tensioactifs se regroupent dans quatre catégories selon la distribution de la charge électrique sur la molécule à savoir :

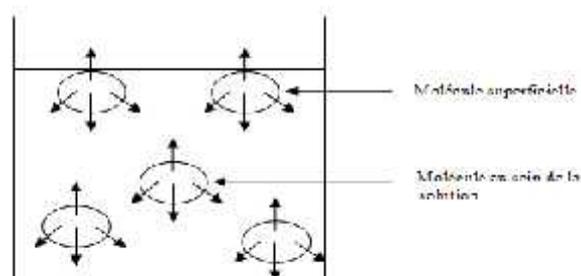
- anionique dont la partie hydrophobe de la molécule porte une charge négative comme les ions carboxylates ( $\text{COO}^-$ ),
- cationique dont la partie hydrophobe porte une charge positive résiduelle, comme les amines protonées,
- non ionique ne comportant aucune charge électrique, par exemple les alcools ethoxylés,
- amphotère dont la charge soit positive ou négative selon le pH du milieu [14].



**Figure N° II-1** : Représentation conventionnelle d'un tensioactif

### II.2.1. Tension superficielle:

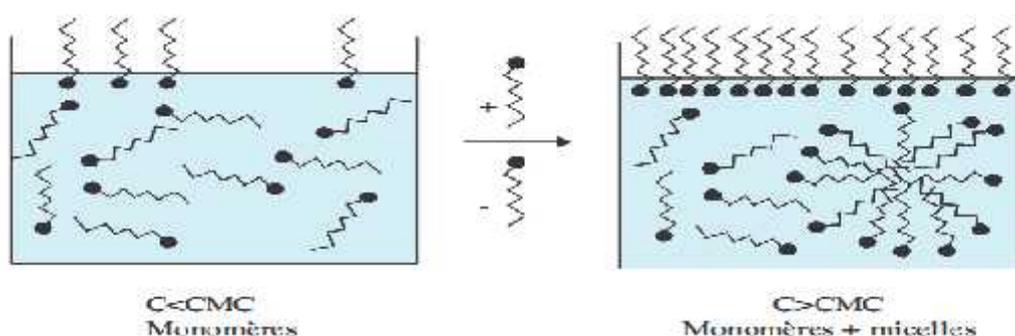
La tension superficielle est une caractéristique des interfaces liquide-gaz, elle résulte de la distribution anisotrope des forces d'attraction que subissent les molécules d'un liquide de contact avec l'air. Au sein d'un liquide, chaque molécule est entourée par d'autres molécules adjacentes, tandis que celles qui se trouvent à l'interface du liquide et du gaz n'est soumise qu'à l'action des molécules du côté liquide (figure N° II-2).



**Figure N° II-2**: Origine de la tension superficielle.

### II.2.2. La concentration micellaire critique (CMC):

A faible concentration, les molécules tensioactives sont dispersées dans l'eau à l'état de monomères, avec une adsorption préférentielle à l'interface air-eau. L'augmentation de la concentration en tensioactifs engendre une saturation progressive de l'interface. Lorsque celle-ci est saturée, les monomères libres en solution s'auto-associent en agrégats appelés micelles (voir figure N° II-3). La concentration ( $C$ ) à laquelle ce phénomène survient est définie comme étant la Concentration Micellaire Critique (CMC). Cette valeur est caractéristique d'un tensioactif à une température donnée. Le phénomène de micellisation peut être rencontré dans divers solvants, cependant, l'eau reste le milieu privilégié [15].



**Figure N° II-3 :** Organisation des tensioactifs en solution.

La micellisation correspond à une variation plus ou moins brutale des propriétés physico-chimiques de la solution de tensioactifs. Cette variation se traduit par une cassure sur les courbes expérimentales de l'évolution de la tension superficielle en fonction de la concentration en tensioactifs [26].

Plusieurs facteurs peuvent avoir un effet sur la valeur de la concentration micellaire critique :

### II.2.3. Facteurs influençant à la CMC:

On a plusieurs facteurs qui peuvent avoir un effet sur la valeur de la concentration micellaire critique des différents tensioactifs : l'ajout d'électrolyte, la structure du tensioactif, la température.

#### II.2.3.1. Effet de l'ajout d'électrolyte :

L'ajout d'électrolyte à une solution micellaire peut avoir une influence importante sur les propriétés des systèmes à tensioactifs ioniques. Le changement de la CMC du tensioactif en présence de sel peut être attribué aux effets « salting out » ou « salting in » sur les différents groupements hydrophobes du tensioactif. Cette influence sur les différents groupements est due aux interactions entre l'eau et les ions. Ces derniers peuvent avoir un effet sur le coefficient d'activité du sel. Si la concentration en sel augmente, le coefficient d'activité

augmente et l'effet provoqué est le « salting out ». Dans le cas inverse, le sel solubilisé provoque un effet « salting in ». L'ajout de sel provoque la diminution des forces de répulsion électrostatiques entre les têtes polaires, cela favorise l'agrégation des tensioactifs et augmente la taille des micelles [16].

### **II.2.3.2. Effet de la structure du tensioactif :**

La CMC diminue en fonction du nombre de carbones dans la chaîne alkyle et elle peut se stabiliser entre les longueurs de chaînes C16 et C18. La CMC peut augmenter en présence d'un groupement polaire lié au dernier atome (C) de la chaîne alkyle. Pour une même longueur de la partie hydrophobe, la CMC pour un tensioactif ionique est supérieure à la CMC d'un tensioactif non ionique et zwitterionique. Pour les tensioactifs ioniques, la CMC est liée aux interactions entre les micelles et les contre ions, Plus ces derniers sont liés ou proches (cela dépend de la polarisabilité de la partie polaire) de la couronne micellaire, plus la CMC diminue [17].

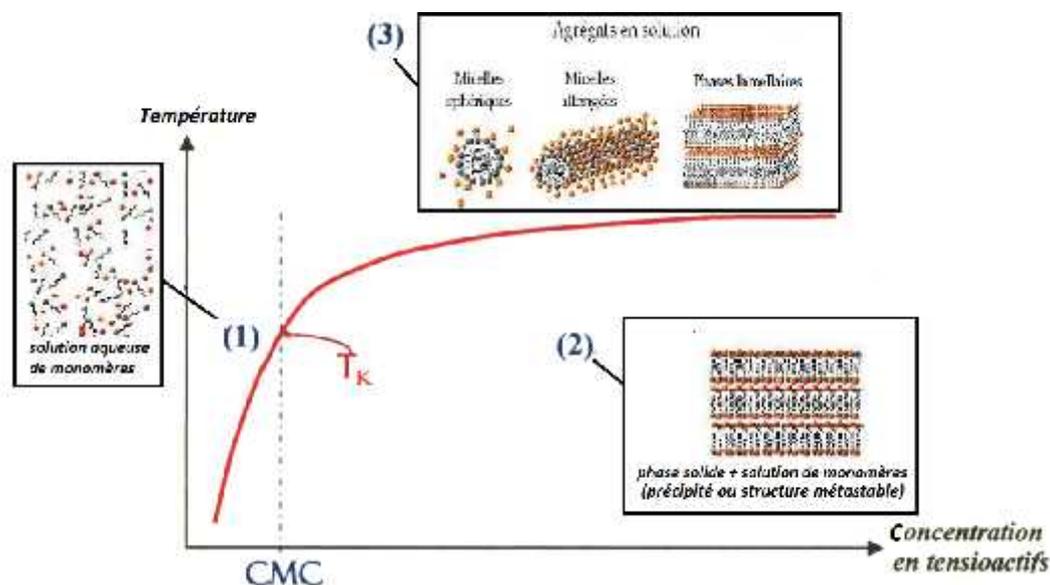
### **II.2.3.4. Effet de la température:**

Pour les tensioactifs ioniques, la solubilité croît rapidement au-dessus d'une certaine température appelée « Température de Krafft ». C'est seulement à partir de cette valeur, désormais appelée point de Krafft que le phénomène de micellisation est initié. Le point de Krafft correspond à l'intersection entre la courbe de solubilité et de la courbe de la CMC. En dessous de cette dernière, les tensioactifs sous formes monomères ont une faible solubilité et le système est turbide. Lorsque la température augmente, la solubilité croît légèrement jusqu'au point de Krafft ou la CMC est atteinte et le système devient par conséquent limpide [17].

### **II.2.4. Température de Krafft ( $T_K$ ):**

La température joue un rôle majeur non seulement sur l'organisation mais aussi sur la solubilité des molécules amphiphiles. Krafft et Coll ont étudié l'effet de la température et de la concentration sur la solubilité d'un tensioactif. Ils rapportent que pour une même concentration, si on se place au-dessus d'une certaine température, spécifique à chaque molécule, la solubilité s'accroît fortement. Cette augmentation de solubilité est due à la formation de petits agrégats de trente à cent monomères appelés micelles. Il semble qu'une certaine énergie thermique soit nécessaire pour la destruction du cristal et la formation de micelles très solubles. La température à laquelle ces micelles commencent à se former est appelée point de Krafft ou température de Krafft ( $T_K$ ) à laquelle est associée une concentration minimale qui est la concentration micellaire critique (CMC) définie précédemment.

Le phénomène de micellisation est visible sur le diagramme de phase d'un tensioactif dans l'eau (figure N° II-4) [18].



**Figure N° II-4 :** Diagramme de phase d'un tensioactif soluble dans l'eau.

**CMC:** Concentration micellaire critique ;  $T_K$ : température de Krafft.

### II.2.5. Balance hydrophile-lipophile:

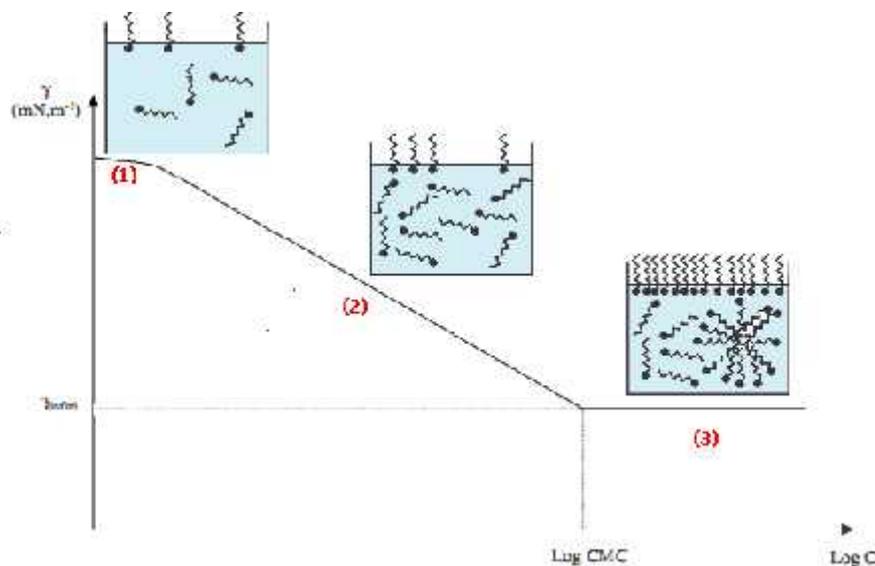
C'est une échelle qui consiste à attribuer à chaque agent de surface une valeur illustrant sa balance hydrophile/lipophile (HLB), elle varie de 0 à 20, la valeur 0 étant attribué à un produit totalement hydrophobe et 20 à un produit totalement hydrophile. La connaissance de cette valeur pour chaque agent de surface est très importante car les diverses caractéristiques des agents de surface (y compris leur solubilité dans l'eau) correspondent à des valeurs données de la HLB. Peterson [19] indique que les composés dont HLB se situe entre 8 et 14 sont les plus efficaces en ce qui concerne la détergence puisqu'ils sont relativement solubles dans l'eau en possédant un caractère lipophile important, favorable à l'émulsification [16].

### II.2.6. Phénomènes d'adsorption :

On parle d'adsorption lorsqu'il y a une simple fixation des molécules sur la surface d'un solide. Dans le cas où il y a pénétration dans la masse on parle d'absorption ou insertion. Le corps qui s'adsorbe à la surface est appelé adsorbât, par contre, le support est nommé substrat ou adsorbant.

### II.2.6.1. Adsorption des tensioactifs en solution aqueuse :

Le phénomène d'adsorption des tensioactifs en solution aqueuse sont régis par la loi de Gibbs [23] comme c'est représenté dans la figure suivante :



**Figure N° II-5 :** Comportement des tensioactifs en milieu aqueux-  
phénomène de micellisation

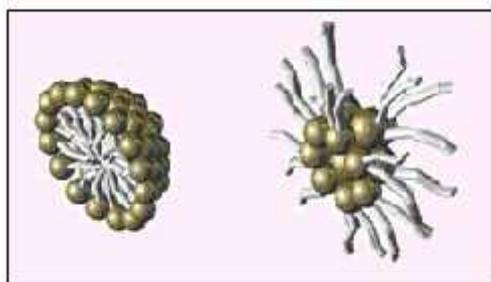
Les molécules de tensioactifs sont capables d'abaisser la tension de surface de l'eau depuis des concentrations inférieures à la CMC jusqu'à la CMC. Au delà, la tension de surface n'est généralement plus altérée même pour des concentrations très supérieures à la CMC. Les parties (1) et (2) de la courbe illustrent l'équilibre entre les monomères en solution et la monocouche de surface. La partie (1), rarement visible sur les courbes expérimentales car correspondant à des concentrations en tensioactifs très faibles, correspond au remplissage progressif de la surface par les tensioactifs, sous forme d'une monocouche, jusqu'à saturation. Dans la partie (2), la surface est saturée et les tensioactifs, de plus en plus nombreux au sein du liquide, exercent une pression pour accéder à la surface. C'est cette pression, exercée à l'intérieur du liquide, qui engendre une diminution de la tension de surface de manière linéaire. Enfin, la partie (3) traduit un équilibre entre les monomères en solution, la monocouche de surface et les micelles formées à l'intérieur du liquide. La concentration à laquelle les micelles commencent à se former est appelée concentration micellaire critique (CMC) et se situe au point de discontinuité de la courbe. La formation de micelles est régie par la loi d'action de masse et met en jeu des forces antagonistes d'origine diverses. Elle entraîne une variation brusque des propriétés physico-chimiques du système qui se traduit par des changements de pente rapides dans les courbes de variation de ces propriétés.

Ces agrégats de taille nanométrique ont fait l'objet de nombreuses études et sont encore à l'heure actuelle le sujet de nombreux travaux. Les micelles peuvent avoir différentes formes en fonction des caractéristiques du tensioactif considéré [26].

La littérature est riche d'exemples de systèmes micellaires, à une faible concentration, les micelles sont plus ou moins sous forme sphérique (globulaire) et à des concentrations plus importantes on observe des micelles cylindriques, lamellaires ou des vésicules, etc. Les micelles sont alors plus compactes [12].

Il existe deux sortes de micelles :

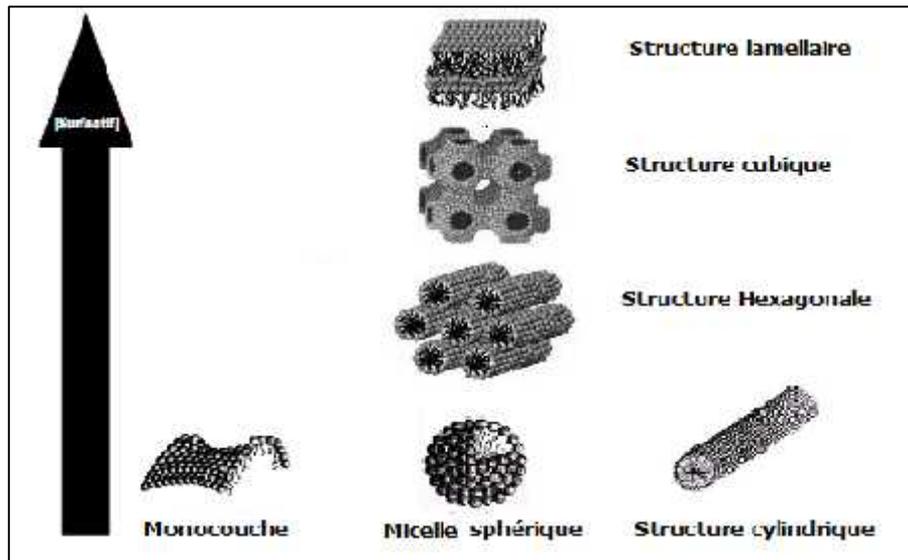
- Dans l'eau, les micelles sont dites directes (voir figure N° II-6) les queues (hydrophobes) sont orientées à l'intérieur et les têtes (hydrophiles) à l'extérieur.
- Lorsque la concentration de graisse est supérieure à celle de l'eau, les micelles sont dites inverses: les queues (hydrophobes) sont orientées à l'extérieur et les têtes (hydrophiles) à l'intérieur.



**Figure N° II-6 :** Les différentes sortes de micelles: micelles directes et micelles inverses.

Le type des micelles formés est fonction de la nature du tensioactif et de sa concentration mais également du rapport des tailles de la partie hydrophobe et de la partie hydrophile. Deux types d'agrégats peuvent se former : les micelles et les vésicules. En milieu plus concentré, ces agrégats s'organisent en phases cristallines liquides plus ordonnées comme le montre (la Figure N° II-7). Trois principales phases peuvent être observées :

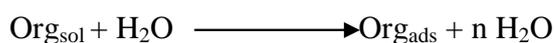
- Les phases hexagonales : dans lesquelles les molécules sont associées sous forme de cylindre disposées selon un réseau hexagonal.
- Les phases cubiques qui constituent des phases complexes,
- Les phases lamellaires qui correspondent à un arrangement des molécules en couches superposées séparées les unes des autres par un milieu aqueux.



**Figure N° II-7:** Principales organisations structurales de tensioactifs en milieu aqueux.

### II.2.6.2. Adsorption des inhibiteurs à la surface des métaux :

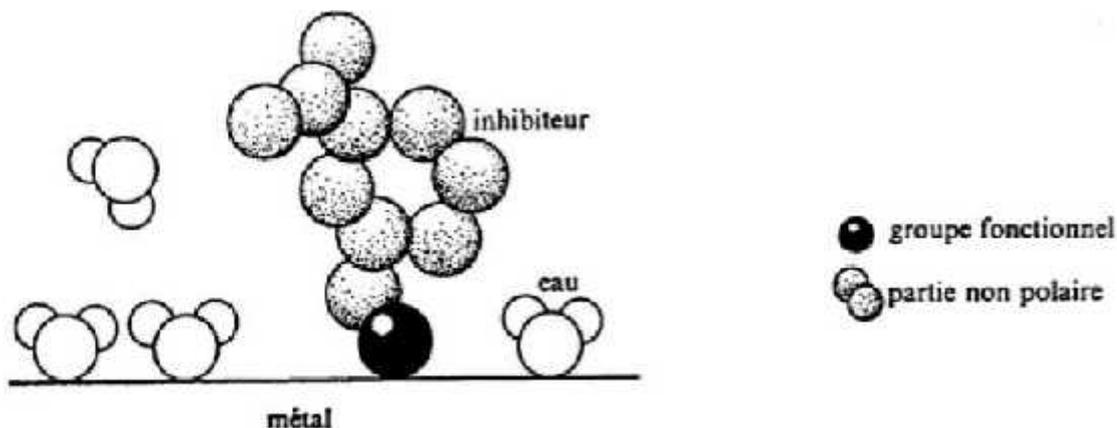
- Il est généralement admis que la réaction de la dissolution du métal comporte des étapes élémentaires avec formation des intermédiaires adsorbées. Les inhibiteurs peuvent retarder la réaction de réduction de l'hydrogène et/ou le processus de dissolution anodique du métal en milieu acide, selon les principaux mécanismes suivants : Le changement de la structure de la double couche à l'interface métal/électrolyte. Les vitesses des réactions électrochimiques sont ainsi affectées.
- La formation d'une véritable barrière physique.
- La diminution de la réactivité du métal.
- La participation de l'inhibiteur aux réactions partielles à l'électrode. Les inhibiteurs agissent par adsorption à la surface des métaux en premier lieu, avant d'intervenir dans le processus réactionnel de corrosion. Dans les solutions aqueuses, en raison de leur caractère polaire, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal. Les inhibiteurs organiques efficaces doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées (figure N°II-8). L'adsorption d'une substance organique à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante:



Les indices (sol) et (ads) signifient, en solution et adsorbé, et (n) représente le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface pour chaque molécule organique adsorbée.

Ce nombre n est indépendant du recouvrement et de la charge de métal, mais dépend de

l'aire géométrique de la molécule organique qui est gouvernée par une énergie d'interaction entre le métal et les molécules d'eau.



**Figure N° II-8:** Adsorption d'un inhibiteur organique sur la surface métallique en milieu aqueux.

La variation globale d'énergie libre d'adsorption qui résulte de l'adsorption des molécules d'inhibiteurs peut s'écrire selon l'équation de Gibbs-Helmholtz :  $G_{ads} = S_{ads} - TS_{ads}$

Pour que l'adsorption soit effective, il faut que  $G_{ads}$  soit négative, et comme  $S_{ads}$  étant toujours négatives les atomes perdent des degrés de liberté durant le processus d'adsorption, il s'ensuit que  $H_{ads}$  est négative et donc que l'adsorption est un phénomène exothermique. Notons dans ce contexte que lors d'une adsorption substitutionnelle, pourra être positive. La chaleur d'adsorption  $Q_{ads}$  est définie comme étant l'opposée de la variation d'enthalpie soit:  $Q_{ads} = -H_{ads}$

La valeur de  $Q_{ads}$  permet de distinguer l'adsorption physique (physisorption) de l'adsorption chimique (chimisorption).

### II.2.6.2.1. Adsorption physique :

Ce type d'adsorption est dû à l'interaction faible, de type de van der Waals, entre les espèces adsorbées et la surface du métal. Comme son nom l'indique, c'est un phénomène purement physique et réversible, qui n'implique aucune énergie d'activation. En générale la chaleur d'adsorption physique ne dépasse pas 20 kJ/mol, Ce qui est comparable à la condensation d'un gaz. Lors du processus d'adsorption physique plusieurs couches d'atomes peuvent être adsorbées à la surface du matériau.

### II.2.6.2.2. Adsorption chimique :

L'adsorption chimique se caractérise par une chaleur d'adsorption plus élevée allant de 40 jusqu'au 100kJ/mol donnant lieu à l'établissement des liaisons fortes. Elle nécessite parfois

une énergie d'activation et en générale une seule couche d'atomes est adsorbée. Les interactions entre les molécules d'inhibiteurs et le métal se fait par l'intermédiaire de transfert de charge ou un partage d'électrons entre les molécules d'inhibiteurs et les orbitales  $d$  insaturés de la surface du métal. Ceci permet de former des liaisons de coordinations ou des liaisons covalentes. Le transfert des électrons sera favorisé par la présence de liaisons multiples, d'hétéroatomes et par la présence de substituant doués d'effet donneur.

### II.2.6.3. Isothermes d'adsorption :

Une isotherme est une fonction qui décrit la quantité adsorbée ( $Q$ ) en fonction de la concentration à température constante. L'allure des isothermes d'adsorption à une température donnée dépend des interactions adsorbant/adsorbât et en particulier de la nature de l'espèce adsorbée et de la nature de la surface du solide. Plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption sont proposés et ils diffèrent par leurs conditions de validité.

#### II.2.6.3.1. Isotherme de Langmuir :

Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes:

La surface solide contient un nombre déterminé de sites d'adsorption et chaque site contient une espèce adsorbée.

- Les espèces ne réagissent pas entre elles c'est-à-dire que les interactions latérales entre les molécules d'inhibiteur sont absentes.
- Tous les sites d'adsorption équivalents thermodynamiquement et l'énergie d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement  $\Delta$  de la surface. Cela signifie que l'énergie d'adsorption est la même pour tous les sites du métal.

La vitesse d'adsorption est proportionnelles à la concentration en inhibiteur  $C_{inh}$  et la fraction de sites d'adsorption non occupée  $(1 - \Delta)$  :  $V_{ads} = K_{ads}(1 - \Delta)$

#### II.2.6.3.2. Isotherme de Frumkin :

L'isotherme de Frumkin est établie par une méthode statistique et permet de tenir compte des interactions entre les molécules adsorbées. La variation du taux de recouvrement en fonction de la concentration est donnée par la relation suivante :

Où :  $\Delta / (1 - \Delta) \exp(-a \Delta) = K C_{inh}$

K: Constante d'équilibre de la réaction d'adsorption ;

$C_{inh}$ : Concentration de l'inhibiteur;

a: Paramètre d'interaction qui lie la variation de l'énergie d'adsorption en fonction du taux de recouvrement[20].

## II.3. Classification des tensioactifs:

Il existe différentes classifications possibles des tensioactifs. Ils peuvent être classés en fonction:

- De la nature de leur tête polaire (non ionique, anionique, cationique ou amphotère) qui constitue la classification conventionnelle des tensioactifs (voir tableau N° II-1)
- De la longueur de la partie lipophile qui permet de classer les tensioactifs en agents mouillants (C8-C10), détergents (C12-C16), émulsionnants ou adoucissants (C18 C22),
- De leur origine, naturelle ou synthétique [20].

**Tableau N° II-1:** Classification conventionnelle des tensioactifs.

Type de tensioactif	Charge de la partie	Schéma
Non ionique	Pas de charge	
Anionique	Négative	
Amphotère	Positive et négative	
Cationique	Positive	

### II.3.1. Les tensioactifs anioniques :

Les tensioactifs anioniques sont historiquement les premiers tensioactifs utilisés sous la forme de savons. Ce sont les sels d'acides carboxyliques  $R-COO^- M^+$ , résultant de la saponification de triglycérides d'origine végétale (huile de palme, d'olive,...) ou animale. Peu après la première guerre mondiale, les alkyls sulfates  $R-O-SO_3^- M^+$  et alkyléthers sulfates  $R-(O-CH_2-CH_2)_n-O-SO_3^- M^+$  ont été introduits sur le marché. Leur intérêt résulte dans la possibilité de synthétiser une large gamme de molécules à l'hydrophobicité variable en fonction de la longueur de la chaîne, de 12 à 18 carbones. La plus connue est le dodécylsulfate de sodium (SDS :  $C_{12}H_{25}NaO_4S$ ) dérivé du dodécanol.

### II.3.2. Les tensioactifs cationiques :

Les tensioactifs cationiques sont caractérisés par une partie hydrophile chargée positivement. Le plus souvent ce sont des sels d'ammonium quaternaires triméthylés.

### II.3.3. Les tensioactifs zwitterioniques :

Les tensioactifs zwitterioniques, ou amphotères, possèdent sur la partie hydrophile à la fois une charge positive et une charge négative . Ce type de tensioactifs peut alors aisément devenir cationique ou anionique selon le pH de la solution dans laquelle ils sont solubilisés. Cette structure dipolaire s'apparente à celle des phospholipides naturels et conduit à une famille de produits généralement non irritants et peu agressifs sur le plan biologique. On donne comme exemple : la sulfobétaine et la carboxybétaine.

### II.3.4. Les tensioactifs non ioniques :

Les tensioactifs non ioniques constituent la classe la plus récente de surfactants. C'est la société Dupont de Nemours qui a produit dans les années après-guerre les polyoxyéthylènes (POE) issus de la polymérisation d'unités oxyde d'éthylène sur des alcools gras. De faible coût, ils sont rapidement utilisés pour leurs performances tensioactives à faible concentration. Peu moussants ils rentrent dans la composition des lessives [21].

### II.4. Propriétés des tensioactifs et domaines d'utilisation:

La dualité de structure des agents de surface est à l'origine de leur activité de surface, de leur micellisation et de leurs capacités de solubilisation qui rendent possibles leurs multiples applications (détergence, mouillage, émulsification, dispersion, agent de moussage...) [22].

– **le pouvoir solubilisant** : Les solutions d'agents de surface, au-delà de leur CMC, ont la propriété d'augmenter la solubilité apparente des composés pas ou peu solubles dans l'eau, soit en incluant dans la micelle des molécules de produits, soit en formant des micelles mixtes avec le produit à solubiliser. Ce phénomène est mis à profit, par exemple, dans la teinture des fibres polyester ou pour la polymérisation en émulsion [22-24-25].

– **le pouvoir moussant** : Il est lié aux caractéristiques mécaniques des films superficiels qui constituent les parois des bulles de la mousse. Certains tensioactifs ont la capacité de former rapidement des couches interfaciales et superficielles, assez résistantes pour ne pas céder à la pression interne de l'air emprisonné et à la pression externe des molécules d'eau mais également assez élastiques pour encaisser tous les petits chocs mécaniques au cours de leur déplacement sans éclater. Cette propriété est mise à profit principalement dans les shampoings, les produits de bain et les boues de forage [22-25].

– **le pouvoir antimousse** : A l'opposé, les antimousses sont des produits susceptibles de se rassembler aux interfaces et de désorganiser les films superficiels en faisant chuter leurs propriétés mécaniques [22].

– **le pouvoir émulsionnant** : Il permet de disperser et de maintenir en suspension un liquide dans un autre liquide non miscible. Les applications des émulsions sont très nombreuses, notamment en cosmétique, car elles permettent de présenter des principes actifs le plus souvent présents dans les corps gras sous des formes directement utilisables car dispersées dans suffisamment d'eau.

– **le pouvoir mouillant** : Il favorise l'étalement d'un liquide sur une surface lisse et augmente la vitesse de pénétration dans les substances poreuses. Cette propriété est mise à profit quand une solution traitante doit agir sur une surface lisse (lavage des sols, traitement phytosanitaire des feuilles...) ou lorsque des corps poreux doivent être traités par une solution aqueuse (teinture et blanchiment des textiles...) [22].

– **le pouvoir dispersant** : Il augmente la stabilité des suspensions de petites particules solides dans un liquide en évitant leur agrégation. Cette caractéristique est utilisée pour les dispersions de boues de forage, de pigments dans les peintures, ...etc.

– **le pouvoir détergent** : Il permet aux agents de surface de détacher d'un support les produits qui le souillent et de les maintenir en dispersion. Il résulte principalement de la conjugaison des pouvoirs mouillant, émulsionnant et dispersant. Il n'existe pas de détergent universel et chaque application nécessite le choix des produits et d'une formulation.

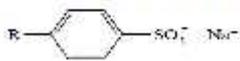
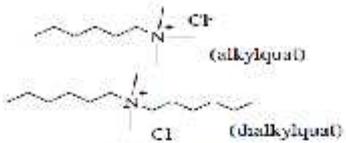
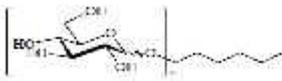
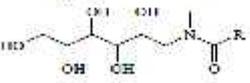
Cette liste de propriétés n'est pas exhaustive, et les agents de surface peuvent également avoir des pouvoirs antistatiques, épaississants, lubrifiants..., ce qui explique l'extrême diversité de leurs applications. De ce fait, nous allons juste nous focaliser sur les secteurs les plus importants [26].

### **II.5. Les différentes applications selon le type de tensioactif :**

Le Tableau N° II-2 regroupe les quatre grandes familles de tensioactifs que l'on peut rencontrer, leur nature chimique ainsi que leurs principales applications industrielles [21].

## Chapitre II | Les tensioactifs

Tableau N° II-2 : Récapitulatif des différents types de tensioactifs et leurs applications.

<i>famille de tensioactifs</i>	<i>principaux caractères</i>	<i>utilisation</i>
<b><u>ANIONIQUE</u></b>		
savons $R-COO^- Na^+$		détergent
alkylsulfate $R-O-SO_3^- Na^+$	- les plus courants	agent moussant (shampooing, dentifrice), humectant et détergent (liquide vaisselle)
alkylbenzène sulfonate linéaire (LAS) 	- n'irritent pas la peau - bonne biodégradabilité	agent émulsifiant, dispersant et détergent
<b><u>CATIONIQUE</u></b>		
ammonium quaternaire 	charge positive qui leur permet de s'adsorber sur des substrats chargés négativement	agent antistatique et adoucissant (produits de rinçage linge et cheveux) bactéricide (désinfectants chirurgicaux, antiseptiques)
<b><u>ZWITTERIONIQUE</u></b>		
alkylbétaine alkylsulfobétaine dérivés d'acides aminés 	peu agressifs pour les tissus vivants compatibles avec toutes les autres classes de tensioactifs	adoucissant pour textile et cheveux additif inhibiteur de corrosion
<b><u>NON IONIQUE</u></b>		
alcools éthoxylés $R-(O-CH_2-CH_2)_n-OH$ alkylphénols éthoxylés	peu biodégradables	détergent (6 à 10 OE) dispersant, humectant et émulsifiant (liquide vaisselle et linge) (n>10 OE)
alkylpolyglycosides (APG) 	- très bas niveau de toxicité	C8-C10 : agent moussant dans l'agrochimie C12-C16 : co-tensioactif en détergence sans corpsels
alkylglucamides  esters de glycérol esters d'hexitols	- pas sensible au pH - non irritant - bonne synergie avec les autres tensioactifs	formulation pour shampooing et gel douche  agent émulsifiant dans l'industrie alimentaire, pharmaceutique et cosmétique

### II.6. Impact sur l'environnement, la santé et réglementation :

#### II.6.1. Environnement :

L'utilisation importante des tensioactifs dans les détergents à des fins domestiques ou industrielles susceptibles d'aboutir dans le milieu naturel via les effluents liquides chargés de composés dont la biodégradabilité n'est pas probante est à l'origine de l'accumulation des tensioactifs dans l'environnement entraînant des effets néfastes à long terme. En général, les formulations utilisées sont le plus souvent composées de tensioactifs associés selon le type d'application à :

- des acides (utilisés comme détartrants et antirouille),
- des bases (qui augmentent l'activité de certains tensioactifs, elles dissolvent les graisses),
- des agents complexants (utilisés pour leur action anticalcaire),
- des adjuvants divers comme les agents de blanchiment, les solvants, les enzymes, les désinfectants, les parfums, les conservateurs,... etc.

C'est à partir de ce moment que les incidences sur l'environnement ont commencé à se faire sentir principalement sur l'écosystème aquatique par la formation de mousse à la surface des eaux, la prolifération excessive d'algues, la pollution de la nappe phréatique, la toxicité pour les poissons et les organismes aquatiques, la dégradation de la végétation côtière ou encore l'eutrophisation et la réduction du transfert d'oxygène dans l'eau qui peuvent entraver le processus d'auto-épuración [26].

Les tensioactifs vont également poser des problèmes si on les retrouve en trop forte concentration à leur arrivée dans la station d'épuration. Leur capacité à former des mousses pose un problème quant à l'oxygénation des bassins aérés pour des traitements aérobies. En effet, cette mousse agit comme une membrane étanche et limite les échanges d'air à la surface des bassins. Ceci peut nuire à la survie des bactéries et peut ainsi abaisser le rendement épuratoire de la station. D'autre part, les tensioactifs peuvent avoir un pouvoir dispersant sur certaines matières en suspension et limiter ainsi la décantation. La encore le rendement épuratoire de la station d'épuration en sera affecté. Enfin, les tensioactifs ont la capacité de mettre en émulsion les graisses et hydrocarbures. Ces substances vont ainsi passer au travers des traitements qui sont censés les retirer de l'eau. Et diminuer, le rendement épuratoire de la station. Il faut rajouter que les tensioactifs se retrouvent dans les produits finaux du traitement (rejet final vers le milieu et boues). Ils se retrouvent donc dans l'environnement [10].

Egalement par leurs structures chimiques, les tensioactifs sont des molécules qui se concentrent aux interfaces, elles vont donc naturellement se concentrer aux interfaces biologiques comme les poumons ou les branchies et ainsi limiter les échanges respiratoires des organismes. De plus, leurs propriétés amphiphiles leur confèrent la capacité de se lier aux composantes cellulaires comme les phospholipides des membranes mais aussi aux protéines et peptides. Il en résulte des modifications des fonctions notamment vis à vis des échanges cellulaires en augmentant par exemple l'absorption de molécules qui normalement ne traverse pas les membranes. Il ne faut pas négliger également le fait que le caractère amphiphile favorise la bioaccumulation.

Les auteurs mettent en évidence deux actions néfastes sur le chironome :

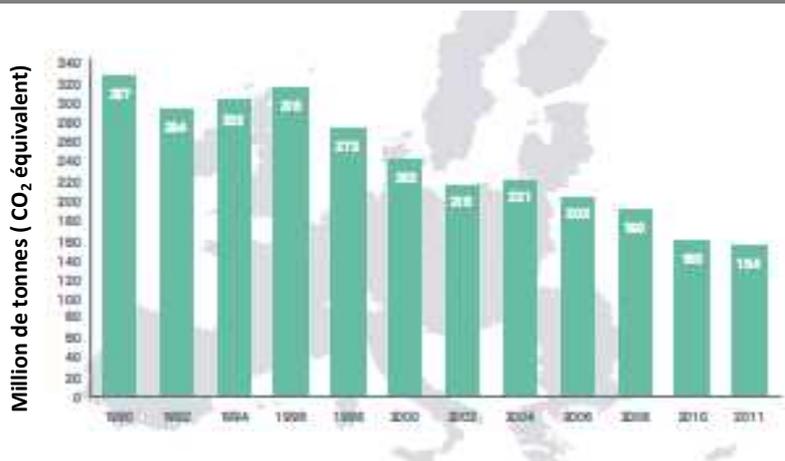
-A faible concentration, ils ont une action toxique.

-A forte concentration, ils diminuent la tension de surface de l'eau et les larves meurent.

La majorité des tensioactifs anioniques qu'on retrouve dans les produits du commerce sont des sulfonates d'alkylbenzène linéaire (LAS). Il faut rappeler que ces substances sont autorisées sur le marché à condition qu'elles soient biodégradables à 100%. Il est donc intéressant de se pencher sur ces mécanismes de biodégradation et de toxicité des produits de dégradation [10].

Les tensioactifs peuvent aussi avoir un pouvoir dispersant sur certaines matières en suspension et limiter ainsi la décantation, ce qui affecte le rendement épuratoire de la station d'épuration. Ils ont également la capacité de mettre en émulsion les graisses et hydrocarbures qui vont ainsi passer au travers des traitements qui sont censés les retirer de l'eau. Là encore, le rendement épuratoire de la station sera affecté et les tensioactifs se retrouvent dans les produits finaux du traitement (rejet final vers le milieu et les boues) et donc dans l'environnement [26].

L'union française de consommateurs (UFC) a trouvé que certains produits nettoyants (en l'occurrence des nettoyants pour sol) dégagent du formaldéhyde qui est irritant, allergisant, mais surtout cancérigène. Les détergents émettent aussi pour certains des composés organiques volatils (COV) qui sont des gaz à effet de serre (GES). Ces émissions sont inquiétantes à cause des quantités émises et du temps d'émission de ces composés qui dure plusieurs heures après le nettoyage [27]. Les données de l'Agence Européenne pour l'Environnement (AEE) et de Cefic (Cefic Chemdata International) datant de 2013 montrent que l'industrie chimique de l'Europe incluant les produits pharmaceutiques (voir figure N° II-9) tendait à réduire les gaz à effet de serre (GES) durant la période de 1990-2011. Selon l'AEE, cette industrie, a émis un total de 153 900 000 tonnes d'équivalent CO<sub>2</sub> en 2011, soit une baisse sur un total de 327,3 millions de tonnes en 1990. Cette baisse de 53% démontre clairement l'importance que donne l'industrie chimique à l'environnement et au développement durable [28].



**Figure N° II-9 :** Les émissions totales de gaz à effet de serre de l'industrie chimique de l'Europe entre 1990 et 2011 [28].

### II.6.2. Santé :

La toxicité des tensioactifs est essentiellement cutanée et/ou oculaire. Ils représentent une cause majeure de dermatites de contact et d'allergies cutanées et peuvent également provoquer des brûlures [29]. L'allergie respiratoire est décrite lors d'inhalation répétée d'aérosols dans les industries où ils sont fabriqués et manipulés. A noter qu'il existe certaines associations dangereuses comme leur utilisation avec des dérivés chlorés. L'exposition répétée peut provoquer des dessèchements ou gerçures de la peau et l'inhalation des vapeurs peut provoquer des somnolences et des vertiges [30].

### II.6.3. Réglementation :

Depuis les années 1970, les fabricants de tensioactifs ont dû prendre en compte dans le développement de leurs nouveaux produits des critères liés principalement au devenir des tensioactifs dans l'environnement (toxicité, écotoxicité et biodégradabilité) [26]. La réglementation Algérienne portant sur le décret exécutif n° 06-138 du 16 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 15 avril 2006 réglementant l'émission dans l'atmosphère de gaz, fumées, vapeurs, particules liquides ou solides, ainsi que les conditions dans lesquelles s'exerce leur contrôle, fixe (dans la section 2, article 4) les valeurs limites de rejet atmosphérique des composés organiques volatils à 150 mg/Nm<sup>3</sup> à l'exclusion du méthane [31].

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) n'admet que 0,2 mg/l de tensioactifs pour les eaux potables. De même, le décret exécutif n°11-125 du 17 Rabie Ethani 1432 correspondant au 22 mars 2011 relatif à la qualité de l'eau de consommation humaine fixe la valeur limite d'agents de surface réagissant au bleu de méthylène à 0.2 mg/l [31-32]. Il faut également mettre l'accent sur les eaux usées collectées dans les réseaux urbains ou directement émises par les industries et acheminées vers les stations d'épuration où elles

subissent plusieurs phases de traitement et qui doivent impérativement obéir à des normes établies pour protéger les milieux naturels récepteurs ( rivière, lac, littoral marin ou terrain d'épandage) contre la pollution. Le décret exécutif n°93 -160 du 10 juillet 1993 du journal officiel de la république Algérienne réglementant les rejets d'effluents liquides (chapitre I, article 2) et le décret exécutif n° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 (section I, article 3) fixent les valeurs maximales de rejet d'effluents à 2 mg/l pour les détergents et 10 mg/l pour les tensioactifs anioniques [31,26].

Il faut rappeler que ces substances sont autorisées sur le marché à condition qu'elles soient biodégradables. Le règlement européen n° 648/2004 relatif aux détergents, d'application depuis octobre 2005, interdit la mise sur le marché de détergents dont la biodégradabilité est inférieure à 90% et impose aux tensioactifs anioniques d'avoir une biodégradabilité supérieure à 80 % [26, 33]. Depuis juin 2007, est entré en vigueur le règlement européen REACH (Registration, Evaluation, Autorisation and restriction of Chemicals) qui a pour but de remplacer les substances chimiques préoccupantes pour la santé et l'environnement. Ce règlement permet une meilleure protection de l'environnement aquatique contre les tensioactifs présents dans les détergents et autres produits d'entretien. De nombreux tensioactifs sont concernés : les alkyl phénols éthoxylés, les éthers sulfates et les alkyl benzènesulfonates linéaires (LAB ou LAS) [26].

### **II.7. Les méthyl esters sulfonates de sodium (MES) :**

#### **II.7.1. Bref aperçu sur les MES :**

Historiquement, les sulfates d'alkyle (AS), les sulfonates d'alpha-oléfinés (AOS) et majoritairement les alkylbenzenesulfonates linéaires (LAS), sont les plus utilisés en tant que tensioactifs dans les détergents. Cependant, depuis les crises pétrolières après les années 1970 correspondant à une hausse massive et rapide du prix du pétrole et les récentes préoccupations environnementales sur la biodégradation et la toxicité de ces tensioactifs, en particulier, la production des aromatiques, les recherches ont été orientées vers la synthèse de nouveaux tensioactifs anioniques. Ces derniers sont produits selon des procédés de technologie avancée utilisant des matières premières abondantes issues de ressources renouvelables pour alimenter l'industrie avec un coût bas. Ces nouveaux tensioactifs doivent présenter des propriétés tensioactives équivalentes aux LAS, tels que les méthyl esters sulfonates ou les sulfo méthyl alkyl esters de sodium (MES), répondant à ces conditions :

- Matière première bon marché,

- Bonnes propriétés tensioactives,
- Procédés disponibles (sulfoxydation, sulfonation) qui peuvent être utilisés sur de la matière première végétale.

Dérivés de ressources renouvelables (graisses naturelles et des huiles), ils possèdent un profil écologique, ainsi que d'excellentes propriétés de surface, un bon pouvoir détergent, une bonne stabilité aux ions calcium et une bonne association avec le mélange savon et LAS. Ils sont plus efficaces que le LAS à une faible concentration. Leurs propriétés biologiques sont attractives car leur biodégradabilité est de 100% et est huit fois plus rapide que celle du LAS. Ils se dégradent substantiellement au bout de trois jours environ, sans oublier leur faible toxicité. Toutes ces caractéristiques ainsi que les améliorations significatives dans le processus de fabrication des MES et la disponibilité des matières premières au cours des dernières années a rendu les MES plus attrayants comme agents tensioactifs anioniques potentiels pour l'avenir [26].

## Chapitre III | La biodégradabilité

---

### III.1. La Biodégradation :

La biodégradation est le processus naturel le plus important dans la dépollution de l'environnement marin. Les microorganismes en sont responsables, en particulier les bactéries [34].

### III.2. La biodégradabilité :

La biodégradabilité d'une substance représente son aptitude à être décomposée par les microorganismes décomposeurs (bactéries, champignons,...etc.), dans le milieu naturel. La biodégradation est principalement l'œuvre des micro-organismes et notamment des bactéries, celles-ci peuvent utiliser et donc dégrader un nombre très important de composés organiques, d'une part pour la synthèse de leurs constituants cellulaires et d'autre part, comme source d'énergie.

Dans les eaux usées la présence des substances d'origines naturelles (qui sont facilement et rapidement biodégradables) se traduit par la consommation d'oxygène. Ceci est constaté dans les effluents domestiques ou encore les industries agricoles (laiteries, abattoirs,...) [35].

#### III.2.1. Facteurs influençant la biodégradation :

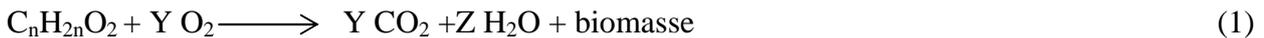
La biodégradabilité est influencée par ces principaux facteurs:

- Le nombre, la nature et le degré d'adaptation des micro-organismes présents dans le milieu,
- La concentration de produit à dégrader, car quand elle est élevée, elle provoque une action inhibitrice vis-à-vis des micro-organismes,
- Les conditions du milieu, le pH (neutre) et la température [36],
- Les micro-organismes se multiplient rapidement et leur biomasse augmente en présence de concentration importante en produits organiques biodégradables. Ces microorganismes métabolisent en priorité les produits facilement biodégradables et après les agents de surface [35],
- Les effluents industriels posent un sérieux problème, vu leurs constituants qui sont rarement ou pas favorables au développement des micro-organismes. Ceci est dû à la présence de matières organiques qui peuvent résister à l'attaque des micro-organismes,
- Le pH peut être incompatible à la vie de ces micro-organismes.

### III.3. Les types de biodégradabilité :

#### III.3.1. La biodégradabilité aérobie :

c'est une décomposition en présence d'oxygène par des micro-organismes d'un composé chimique ou d'une matière organique en dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), et en eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) et en sels minéraux issus de tout autre élément présent et production d'une nouvelle biomasse selon la réaction suivante :



#### III.3.2. La biodégradabilité anaérobie :

La biodégradabilité anaérobie se fait en absence d'oxygène et la décomposition entraîne la production d'oxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) et du méthane ( $\text{CH}_4$ ). On en visage plusieurs étapes lors de cette biodégradation :

- Certaines parties de la molécule ont été directement utilisées par le métabolisme des bactéries,
- Une partie de la molécule mère ne se dégrade pas,
- Une molécule nouvelle qui ne se dégrade pas se forme,
- La substance testée contenait une impureté non dégradante [37].

La biodégradabilité est une notion très complexe. Elle dépend fortement des conditions de test utilisé, de la durée de mise en jeu, du type de biomasse employée (boue activée, eau de rivière, sédiment...), de l'adaptation à la substance testée ainsi que la biodisponibilité de la substance. Souvent, les résultats de tests de biodégradation ne sont significatifs que quand ils sont positifs. Si le résultat d'un test est négatif, il faut le répéter et générer des données dans des conditions différentes avant de conclure qu'une substance ne se biodégrade pas [38].

La biodégradabilité a été particulièrement étudiée pour les tensioactifs qui ont entraînée, avant que leur biodégradabilité ne soit réglementée, l'apparition de mousses importantes dans les milieux récepteurs ou dans les stations d'épuration des eaux usées. Des tests les concernant font l'objet de normalisation à savoir la norme ISO9408 et les lignes directrices (OCDE) 301F [39-40].

### III.4. La biodégradation ultime (finale) et primaire :

#### III.4.1. La biodégradation ultime :

La biodégradabilité ultime est rencontrée lorsque la substance de départ a été transformée en milieu aérobie en gaz carbonique ( $\text{CO}_2$ ), eau, sels minéraux et biomasse (matière constitutive des micro-organismes). Le niveau de biodégradation finale dépend de la capacité intrinsèque de la substance à être biodégradée et des conditions du milieu où se déroule la biodégradation, telles

## Chapitre III | La biodégradabilité

que la quantité et la variété des micro-organismes présents, la concentration de la substance dans le milieu, la teneur et le renouvellement en oxygène, la température et la durée du contact de la substance avec les micro-organismes (de quelques heures en station d'épuration, de quelques jours en rivière, de mois et d'années en mer),...,etc. La biodégradation finale est estimée par des essais standardisés où l'on mesure, non pas la quantité de substance non dégradée qui serait beaucoup trop faible, mais la quantité de  $\text{CO}_2$  formée au cours de l'essai comme indicateur d'une dégradation complète [38].

### III.4.2. La biodégradabilité primaire :

On parle de biodégradabilité primaire lorsque la dégradation de la substance est suffisante en milieu aérobie pour que disparaissent certaines de ses propriétés sans qu'elle soit totalement dégradée ou transformée en biomasse. Dans le cas des agents de surface, la propriété perdue est le pouvoir tensioactif, celui qui contribue au pouvoir nettoyant en détachant et bloquant les salissures dans l'eau [41].

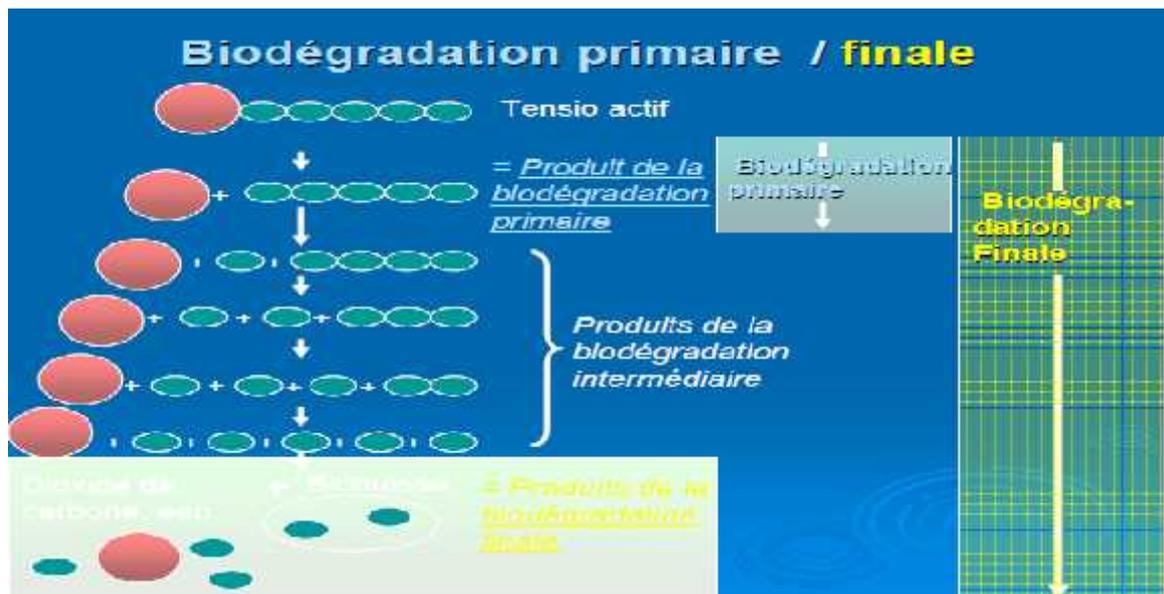


Figure N°III-1 : Mécanisme de biodégradabilité primaire/finale.

### III.5. Les tests de biodégradation, principe et applications réglementaires :

Les tests sont réglementés leur principe est basé sur la mesure de la DBO tenant compte les valeurs de la DCO des produits concernés avec ou sans oxygène à une température constante.

De nombreux tests ont été mis au point pour étudier en laboratoire la biodégradation des tensioactifs ou des produits chimiques en général [39].

### III.6. La demande biochimique en oxygène :

#### III.6.1. Principe :

La DBO d'un échantillon est la quantité d'oxygène consommé par les micro-organismes aérobies

présents ou introduits dans cet échantillon pour réaliser la dégradation des composés biodégradables présents. Il s'agit donc d'une méthode d'évaluation de la fraction des composés organiques biodégradables, donc plus restrictive que les méthodes basées sur l'oxydation chimique et catalytique de toutes les matières organiques oxydables.

Les conditions de milieu de culture ont une grande importance, le pH qui doit être voisin de la neutralité et la présence des éléments de croissance qui sont indispensable [42].

### III.6.2. Méthodes de mesure de DBO :

Il existe deux types de méthodes de mesure de la DBO:

- La méthode dite des dilutions,
- Les méthodes manométriques: c'est la méthode utilisée dans notre travail.

#### III.6.2.1. Les méthodes manométriques :

Ces méthodes sont basées sur la technique respirométrique de "Warburg" qui consiste à suivre l'évolution d'une culture en atmosphère close.

Si le CO<sub>2</sub> dégagé est fixée par une cartouche de potasse et si la vitesse de transfert de l'oxygène à l'interface gaz-liquide est suffisamment grande devant la vitesse de consommation de l'oxygène par les bactéries de la phase liquide, la variation de la pression enregistrée au-dessus de la culture est due à la consommation d'oxygène que l'on peut évacuer.

Les méthodes manométriques présentent un certain nombre d'avantage:

- Elles sont plus proches des conditions de traitement biologiques de l'effluent.
- Elles permettent de tracer ou d'obtenir directement la courbe d'évolution de la DBO en fonction du temps.
- Elles permettent de travailler sur des volumes d'échantillons plus importants et donc plus représentatifs dans le cas d'effluents à la forte DBO ou chargés en MES [41].

### III.7.Demande chimique en oxygène(DCO):

Les eaux polluées consomment de l'oxygène par des actions réductrices sans l'intervention des micro-organismes. (Cette demande d'oxygène peut être satisfaite en deux heures).

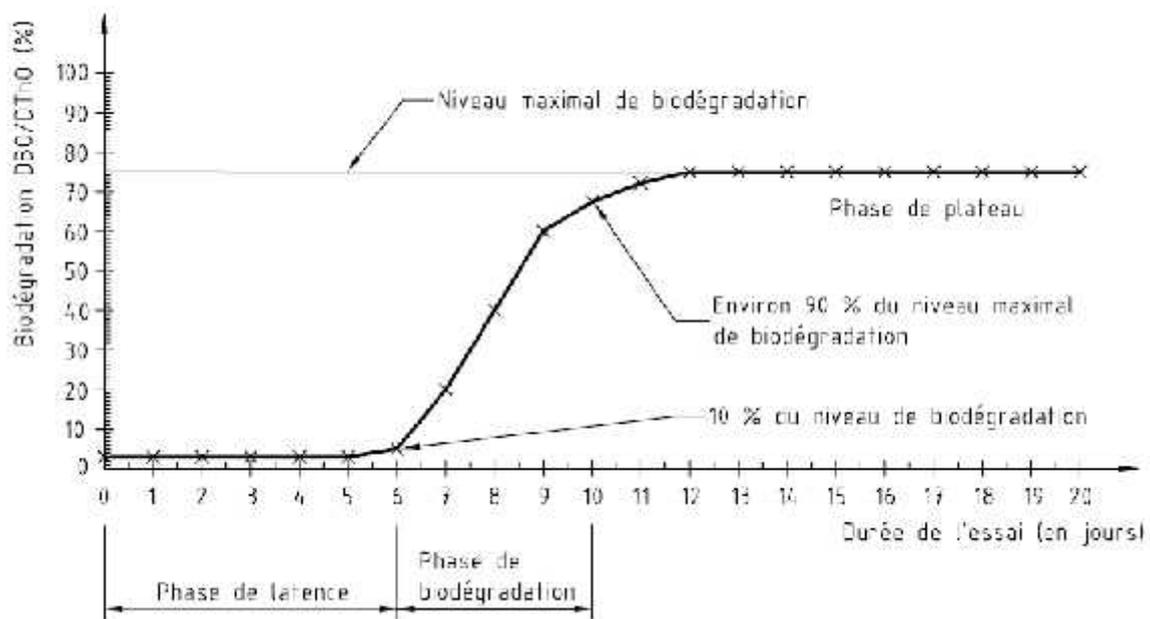
La demande chimique en oxygène est définie plus exactement comme la quantité d'oxygène cédée par un oxydant fort pour oxyder les matières organiques présentes dans une eau polluée.

La DCO est une réaction d'oxydo-réduction. Elle mesure la totalité des matières oxydables carbonées ainsi que d'autres substances réductrices à l'exception de certains composés aromatiques [41].

## Chapitre III | La biodégradabilité

### III.8. Les phases d'une biodégradation :

Le phénomène de biodégradation est divisé en trois phases, qui sont représentée dans la figure N° III-2 :



**Figure N° III-2 :** Exemple de courbe de biodégradation [43].

- Phase de latence : temps de latence ou période de latence, elle définit l'intervalle de temps durant lequel les micro-organismes préparent les conditions favorables à leur croissance ; la biodégradation est nulle ou très lente
- Phase de biodégradation : c'est l'intervalle de temps où les microorganismes utilisent le maximum de produit à étudier comme source de carbone pour assurer leurs besoins (métabolismes et catabolisme)
- Phase de plateau : dans cette phase, la biodégradation atteint sa valeur maximale et se stabilise à une valeur constante qui est le pourcentage de biodégradation du produit. Si ce dernier dépasse les 60% le produit est fortement biodégradable.

### **IV.1. Généralités sur la corrosion :**

La corrosion traduit la réactivité de la plupart des matériaux industriels vis-à-vis des environnements au contact desquels ils sont placés au cours de leur emploi. On estime qu'elle détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an ou encore 5 tonnes par secondes [10]. Or, la corrosion ne se limite pas à l'acier, mais affecte tous les métaux ainsi que les polymères et céramiques. Elle résulte d'interactions chimiques et/ou physiques entre le matériau et son environnement. On cite quelques exemples de phénomènes de corrosion : transformation de l'acier en rouille, fissuration d'un laiton en présence d'ammoniaque, corrosion à chaud d'un superalliage dans une turbine à gaz, dégradation du PVC par le rayonnement ultraviolet, attaques des briques réfractaires par les laitiers, attaque d'un verre minéral par une solution alcaline. Selon le point de vue de l'ingénieur, la corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible : elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. Parfois, la corrosion est un phénomène bienvenu, voire souhaité. Elle détruit et élimine un grand nombre d'objets abandonnés dans la nature [44].

### **IV.2. Types de corrosion :**

#### **IV.2.1. La corrosion chimique:**

Peut être causée par les agents atmosphériques (oxygène, humidité anhydride carbonique, anhydride sulfureux et d'autres produits provenant de l'industrie). Elle consiste généralement en la transformation des métaux en oxydes en formant des couches superficielles. La corrosion chimique ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique.

#### **IV.2.1. La corrosion électrochimique:**

Caractérise plus particulièrement la corrosion des métaux et alliages au contact d'une solution contenant un électrolyte dissous. Elle apparaît chaque fois qu'il y a hétérogénéité dans l'un des constituant du couple formé par le métal et le réactif qui a pour conséquence la formation des piles ou des micro- piles, c'est-à-dire des anodes et des cathodes et ceci sur la même partie de la structure métallique. La corrosion de la partie anodique est accompagnée du passage d'un courant dans l'électrolyte, courant qui va de l'anode vers la cathode.

#### **IV.2.2. La corrosion biochimique :**

Cette forme d'attaque se reconnaît à certaines caractéristiques, selon que les microorganismes agissent sur le procédé de corrosion, d'une ou plusieurs façons:

- par action directe sur le taux de réaction anodique ou cathodique.
- par création des milieux corrosifs.
- par croissance et multiplication des micro-organismes, qui favorisent la création des cellules électrolytiques à la surface [26].

### **IV.3. Corrosion dans l'industrie pétrolière :**

Les métaux tiennent une place privilégiée du fait de leurs très bonnes caractéristiques mécaniques, cependant, ils présentent l'inconvénient majeur d'avoir avec le milieu environnant une réactivité assez grande qui conduit plus ou moins à leur destruction.

La corrosion métallique est le phénomène suivant lequel les métaux et les alliages ont tendance, sous l'action de réactifs chimiques ou d'agents atmosphériques, à se retourner vers leur état original d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stable dans le milieu ambiant [45].

L'étude de la corrosion ne demande pas à être justifiée, les pertes de métaux et le coût des conséquences de la corrosion sont très importants pour tous les pays industrialisés. Les coûts de la corrosion représentent trois à quatre pourcent du produit brut. Ces chiffres prennent en compte le remplacement des matériaux corrodés, les équipements, les réparations et les pertes de production. On estime que la corrosion détruit le quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an ou encore 5 tonnes par secondes [45]. Du fait de la diversité à la fois des milieux rencontrés et des contextes industriels dans lesquels s'exerce la prévention, la corrosion pétrolière s'avère sans doute encore plus spécifique qu'ailleurs [46]. Les gisements de pétrole sont la plus grande victime des phénomènes de corrosion, plus particulièrement le réseau de pipelines. Ce phénomène dévastateur cause de graves problèmes environnementaux et économiques [16].

Dans les activités de production et de transport des hydrocarbures, on rencontre pratiquement différentes formes de corrosion. Cette dernière est liée soit à la présence de certaines substances qui accompagnent les hydrocarbures, soit aux conditions de fonctionnement ou aux choix des matériaux [16].

#### **IV.3.1. Corrosion des pipelines :**

Par définition, la corrosion désigne l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs [47]. Dans l'industrie pétrolière, les pipelines sont des outils

essentiels de transport massif des hydrocarbures, sur de grandes distances. Ils transportent des débits importants et confirment année après année qu'ils sont le mode le plus sûr et le plus économique de transport des hydrocarbures [16]. Cependant, leur enfouissement conduit à une série de pertes systématiques et les autres sont accidentelles. Les pertes par corrosion, représentent une composante importante du pourcentage des pertes technologiques au cours du processus de transport par pipelines, ainsi qu'une considérable source de pollution.

### IV.3.2. Les facteurs influençant la corrosion pétrolière :

La corrosion de l'acier dans le sol se ramène à un phénomène électrochimique, elle dépend d'une part de l'agressivité propre du sol dans lequel la canalisation est posée. D'autre part, l'existence des phénomènes d'électrolyse liés à la nature de produit transporté. Les problèmes les plus importants posés par la corrosion dans les puits et conduites en acier sont causés par des substances chimiques conduisant à une acidification de l'eau contenue dans le brut ou le gaz naturel [16]. Les principaux facteurs conférant à l'eau une agressivité sont :

- L'oxygène,
- La salinité,
- Les micro-organismes,
- L'acidité,
- Les paramètres physico-chimiques,
- Effet du pH,
- Effet de la température.

Parmi les acides qui causent d'énormes problèmes de corrosion dans les systèmes de production, de transport et de stockage des hydrocarbures, les gaz acides tel que : CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>S.

- Le CO<sub>2</sub> qui abaisse le pH et provoque une corrosion chimique appelée : corrosion douce ou « Sweet corrosion » dans le cas d'installation de gaz. le gaz carbonique joue un rôle principal dans les attaques des installations en acier.

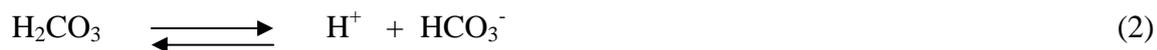
Quand l'anhydride carbonique se dissout dans l'eau, il se transforme en acide carbonique suivant la réaction (1) :



Lequel se met à son tour en équilibre avec les ions bicarbonate, carbonate et les protons, suivant les équilibres :

## Chapitre IV | La corrosion

---



La réaction à l'anode :



La réaction à la cathode :



Produit de corrosion :



La dissolution de  $\text{CO}_2$  dans l'eau fait augmenter la concentration des ions  $\text{H}^+$  du milieu corrosif, conduisant à des pH acides. La corrosion par  $\text{CO}_2$  conduit, en fonction du pH, à la formation d'une couche protectrice, semi protectrice ou non protectrice de  $\text{FeCO}_3$ .

- L' $\text{H}_2\text{S}$  appelée aussi «Sour corrosion», qui provoque la corrosion de différents types suivant la nature des métaux et les conditions de production.

La teneur en soufre dans les bruts varie de 1.8 à 2.6 %. Le soufre est sous forme de sulfures organiques plus ou moins complexes dont les bases sont les triophènes, mercaptans, disulfures, etc. La corrosivité est variable selon la composition.

Ces composés ont fait l'objet de nombreuses études au sein des sociétés pétrolières et chaque composé a été relié à un indice chiffré permettant de le situer dans l'ordre de l'échelle de la corrosivité vis-à-vis de l'acier. La cinétique de la corrosion par  $\text{H}_2\text{S}$  est contrôlée par la présence du film formé par le produit de corrosion,  $\text{FeS}$ , à la surface de l'acier. La corrosion par  $\text{H}_2\text{S}$  est provoquée selon le mécanisme suivant :



Dissociation de  $\text{H}_2\text{S}$ :



La réaction à la cathode :



On a alors :

La réaction globale :



En présence de l'eau, l'hydrogène sulfuré ( $\text{H}_2\text{S}$ ) contribue à acidifier le milieu, tout comme le  $\text{CO}_2$  [16].

### IV.3.3. Lutte contre la corrosion pétrolière :

La corrosion interne et externe affecte de nombreux pipelines d'hydrocarbures, elle est la cause principale de fuites et de ruptures de la canalisation. Le coût occasionné par la dégradation annuelle des matériaux a provoqué la mise en œuvre de méthodes de protection. Ces dernières visent une économie de matières et d'énergie auxquelles s'additionnent de nombreuses contraintes. Toute solution efficace et durable ne peut être qu'un compromis tenant compte de l'ensemble de ces facteurs, notamment des contraintes économiques et des critères scientifiques [48]. En matière de protection, il est possible d'agir soit sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications, etc.), soit sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface,....), soit sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteur de corrosion). Cependant, il ne suffit pas de choisir un matériau qui résiste bien à un certain milieu, il faut également penser à toutes les interactions électrochimiques, mécaniques et physiques prévisibles qui pourraient influencer le comportement du système métal/milieu [16]. La lutte contre la corrosion des pipelines peut être envisagée de plusieurs manières, les principales sont les suivantes :

#### IV.3.3.1. Protection par revêtement :

Dans l'industrie pétrolière, le revêtement organique est spécifique pour les pipelines du transport de gaz. L'intérêt de protéger les canalisations à l'aide de revêtements organiques est important. En effet, les processus de corrosion font intervenir l'eau en tant qu'électrolyte,

et divers oxydants susceptibles de capter les électrons libérés par l'oxydation du métal. Le rôle du revêtement est donc de limiter le flux de ces produits en créant une barrière physique. Ces revêtements épais (quelques millimètres) ont par ailleurs une fonction de protection mécanique du tube lors du remblai des fouilles, bien que ce ne soit pas leur rôle principal. Cette protection n'est cependant pas totalement efficace car l'expérience a montré que la majorité des défauts de revêtement constatés sur les canalisations a été créée par des pierres tombées sur le conduit ou ayant poinçonné le revêtement [16].

### **IV.3.3.2. Protection cathodique :**

Dès lors que le revêtement ne joue plus son rôle de barrière, le métal peut se trouver en situation de corrosion car il est au contact d'eau et de produits potentiellement corrosifs. Le principe de la protection cathodique (PC) est de porter le métal à un potentiel inférieur afin de réduire significativement la vitesse de la réaction anodique, donc la corrosion. Deux techniques sont employées pour fournir ces courants de protection cathodique. La PC par anode sacrificielle consiste à placer la structure à protéger en contact électrique avec une masse métallique, moins noble que l'acier et de créer ainsi un couplage galvanique favorable à la dissolution de celle-ci au profit de la structure à protéger. La PC par courant imposé utilise un générateur de courant (ou de tension) entre la structure à protéger et un déversoir. Le potentiel de la canalisation est alors abaissé dans le domaine dit d'immunité. Ces techniques sont maintenant bien maîtrisées [16].

### **IV.3.3.3. Protection par inhibition :**

La diminution de l'agressivité du milieu, par adjonction d'inhibiteurs connaît une large application industrielle, spécialement dans l'industrie pétrolière. C'est la méthode la plus couramment utilisée, pour la protection contre la corrosion interne des conduites métalliques souple et moins coûteuse. De ce fait, pour ce type de protection, il est toujours d'actualité l'étude et la compréhension de son principe, son mode d'action et ses propriétés, etc [16].

## **IV.4. Les inhibiteurs de corrosion :**

### **IV.4.1 Définition :**

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif. Selon la norme ISO 8044-2015 relative à la corrosion des métaux et alliages, un inhibiteur est une "substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité ; celle-ci

entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif ”.

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique. Celle retenue par la “National Association of Corrosion Engineers (NACE)” est la suivante : un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration [49].

### **IV.4.2. Propriétés des inhibiteurs de corrosion :**

Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu. Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration. Il peut être utilisé en vue d'une protection permanente (surveillance primordiale du dispositif) ou plus couramment en vue d'une protection temporaire : durant une période où la pièce est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage,...) ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage, filetage [50].

### **IV.4.3. Les classes d'inhibiteurs :**

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières (voir figure N° IV-1):

Des classements simples peuvent être proposés :

- Soit à partir de la formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux),
- Soit à partir de leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes)
- Soit à partir de leurs mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption à la surface du métal et/ou formation d'un film protecteur) [18].

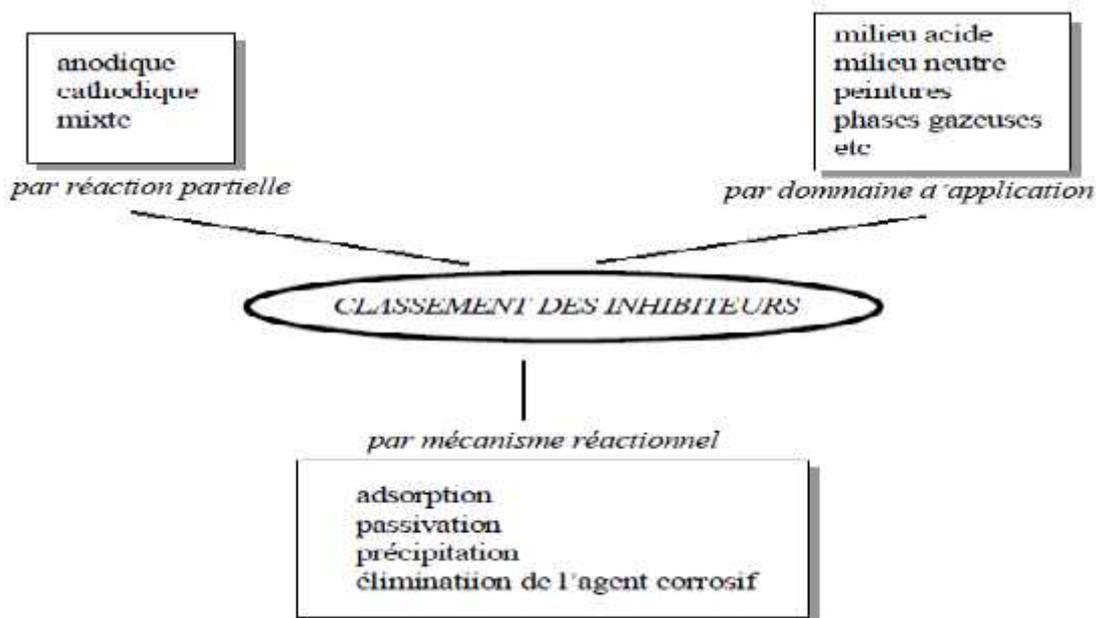


Figure N° IV-1 : Classement des inhibiteurs de corrosion.

Généralement, les inhibiteurs de corrosion sont classés en fonction de leur domaine d'application, de la formulation des produits (inhibiteur organique ou minéral), de la réaction électrochimique inhibée (inhibiteur cathodique, anodique ou mixte) ou du mécanisme réactionnel mis en jeu (adsorption et/ou formation d'un film). Néanmoins, cette classification n'est pas tout à fait adéquate car un même inhibiteur peut présenter des caractéristiques propres à chaque groupe de ce classement.

#### IV.4.3.1. Inhibiteurs organiques :

L'utilisation de composés organiques pour inhiber la corrosion des aciers au carbone prend de plus en plus d'ampleur. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, comme l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels permettant leur fixation sur le métal ou alliage sont généralement des amines (-NH<sub>2</sub>), des hydroxyles (-OH), des thiols (-SH) ou des carboxyles (COOH). Cruz.J et Martinez.R ont montré que l'efficacité d'un inhibiteur organique est liée à ses propriétés d'adsorption, qui dépendent de la nature et de l'état de surface du métal, ainsi que du milieu corrosif [51]. Ont conclu que :

- les amines ont des résultats très dispersés en fonction de leur volatilité,
- les aminoacides ont un effet inhibiteur, mais pas suffisant pour des applications industrielles,
- les carboxylates ont quant à eux un effet inhibiteur très marqué.

### IV.4.3.2. Inhibiteurs minéraux :

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu neutre ou alcalin mais rarement en milieu acide. Ce sont souvent leurs produits de dissociation (anions ou cations) qui sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Bien que de nombreux inhibiteurs inorganiques, tels que les nitrites et les chromates, soient connus pour leur efficacité en milieu béton, nombreux inconvénients limitent leur utilisation. Du fait de leur toxicité, de la limitation de leurs mécanismes d'inhibition aux sites anodiques, ainsi que leur coût élevé, les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés.

### IV.4.3.3. Inhibiteurs anodiques :

Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité de courant de dissolution du métal et augmentent la valeur du potentiel de corrosion. Il existe deux catégories d'inhibiteurs passivants : les ions oxydants comme les chromates  $\text{CrO}_4^{2-}$  qui peuvent passiver l'acier en l'absence d'oxygène mais qui sont interdits à présent pour cause de leur toxicité ; les ions non oxydants ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) qui nécessitent la présence d'oxygène et déplacent la réaction cathodique de réduction de ce dernier en favorisant son adsorption à la surface du métal. Tous ces ions se consomment lentement et il est donc nécessaire de contrôler périodiquement leur concentration dans le circuit lors de l'utilisation de tels inhibiteurs. En effet, une concentration insuffisante provoquera une accélération de la corrosion, souvent sous la forme de piqûres. La concentration requise en inhibiteur passivant dépend de nombreux facteurs tels que la température, le pH, la présence d'ions agressifs comme  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{S}_2^-$ , et est souvent de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  mol.l<sup>-1</sup>.

### IV.4.3.4. Inhibiteurs cathodiques :

Les inhibiteurs cathodiques induisent une augmentation de la surtension cathodique, provoquant ainsi une diminution du potentiel de corrosion. Si ces inhibiteurs ne stoppent jamais complètement la réaction de corrosion, ils ne présentent pas de risque de corrosion localisée. Ces inhibiteurs conduisent souvent à la précipitation des sels et des hydroxydes du fait de l'accumulation d'ions  $\text{OH}^-$  sur les surfaces cathodiques.

### IV.4.3.5. Inhibiteurs conduisant à la formation d'un film :

Les inhibiteurs d'interphase peuvent s'adsorber aux interfaces métal / oxydes et oxydes / électrolyte, mais aussi s'incorporer dans les couches barrières (en formant des complexes) conduisant ainsi à la formation de réseaux homogènes et denses à haute stabilité [52].

### **IV.5. Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion :**

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale, qu'elles soient électrochimiques ou non. Il faut distinguer entre essai à réaliser :

- a ) Sur une surface métallique propre.
- b) Surface déjà recouverte par des produits de corrosion.

Certains essais électrochimiques de laboratoire sont difficiles à reproduire, dans des milieux artificiels, par suite de la formation d'une couche de produits, identique à celle formée dans les milieux naturels. Les essais dans les conditions (b) peuvent cependant s'avérer indispensables quand il s'agit d'utiliser l'inhibiteur pour stopper un processus de corrosion déjà établi. Parmi ces méthodes, on peut citer les méthodes suivantes [50,51].

#### **IV.5.1. Méthode par perte de masse :**

Cette méthode relativement simple d'utilisation est préférée par rapport à d'autres types d'essais qui nécessitent l'utilisation d'instruments sophistiqués, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Elle consiste à exposer des échantillons de surface  $S$  à un milieu corrosif maintenue à température constante pendant un temps déterminé, et à mesurer la différence de masse des échantillons avant et après chaque essai.

#### **IV. 5.2. Méthodes électrochimiques :**

La technique de perte de poids, ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Cependant, les techniques électrochimiques constituent une méthode plus complète puisqu'elles étudient la base même du phénomène de corrosion, le processus électrochimique. L'aspect quantitatif de ces techniques (courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance électrochimique,...) permet d'accéder à des vitesses de réaction et des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert de charges, capacité du film,...).

##### **IV.5.2.1. Mesure du potentiel de corrosion :**

Elle indique le type de l'inhibiteur (anodique- cathodique) suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en l'absence d'inhibiteurs. Si l'inhibiteur à un caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation du potentiel.

### IV.5.2.2. Tracé des courbes transitoires intensité-potentiel :

Elle permet de confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion et de les préciser en distinguant l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode, il peut également en utilisant la partie linéaire des transformations semi- logarithmique  $E=f(\log i)$ , qui permettent d'accéder à la valeur de la densité de courant de corrosion (loi de Tafel). Il faut toutefois rappeler que:

- Les conditions d'adsorption de l'inhibiteur à la surface peuvent être modifiées par une polarisation croissante de l'électrode : le taux de recouvrement peut varier avec le potentiel appliqué, l'inhibiteur peut désorber à un certain potentiel, etc.
- L'interprétation de la courbe  $I=f(E)$  doit être faite en tenant compte de ces possibilités :

Le courant mesuré en présence d'inhibiteur dépend de la surface géométrique de l'échantillon et ne donne pas nécessairement la densité de courant de dissolution varie du métal, en particulier si l'adsorption de l'inhibiteur conduit à une localisation du processus de corrosion (taux de recouvrement  $\theta$ ).

### IV.5.2.3. Mesure de la résistance de polarisation par le tracé de la courbe $I = f(E)$ au voisinage du potentiel de corrosion :

Cette méthode est rapide et particulièrement adaptée à l'étude de l'efficacité inhibitrice de molécule dont l'effet n'est pas connu (tri de composés). Sa validité doit être vérifiée avec soin dans le cas particulier de chaque système étudié. Elle peut également permettre un suivi dans le temps du comportement de l'inhibiteur. Cependant cette technique ne permet pas de différencier les phénomènes réactionnels mis en jeu lors de l'inhibition de la corrosion.

### IV.5.2.4. La spectroscopie d'impédance électrochimique :

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non-stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global. La méthode d'impédance est une des puissantes techniques utilisées dans le domaine de l'électrochimie et des matériaux. Elle donne des renseignements sur les propriétés de transport de charge au sein des matériaux et des phénomènes électrochimiques qui se produisent aux interfaces électrode- solution. Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur. La réponse en courant est également sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un

angle  $\emptyset$  par rapport au potentiel. Inversement, un courant peut être imposé et le potentiel enregistré.

### **IV.5.3. Analyse de surface :**

#### **IV.5.3.1. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS) :**

La spectroscopie de photoélectrons (XPS) est une technique d'analyse de surface également connu sous le sigle ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). Le principe de l'XPS repose sur la mesure de l'énergie cinétique,  $E_c$ , du photoélectron éjecté de son orbite après l'envoi de rayons X sur l'échantillon placé sous vide ; le tube à rayon X est équipé d'un Monochromateur capable de sélectionner une longueur d'onde de travail. Les électrons émis sont recueillis par un analyseur qui les trie en fonction de leur énergie cinétique. Pour une identification plus aisée des pics, l'échelle des abscisses est convertie en énergie de liaison (équation 1). Elle est calculée par un simple bilan d'énergie en supposant que l'énergie de liaison de l'atome est égale à l'énergie de son orbitale atomique. L'énergie de liaison est spécifique des atomes étudiés et de leur environnement chimique [53].

$$h\nu = E_L + E_c + \emptyset_A \quad (1)$$

Dans cette expression,  $h\nu$  est l'énergie du rayonnement incident,  $E_c$ , l'énergie cinétique des électrons émis,  $E_L$  l'énergie de liaison des électrons et  $\emptyset_A$  le travail de sortie du spectromètre. Le principal avantage de cette technique est qu'elle permet d'étudier des films qui ont une épaisseur comprise entre 10 Å et 100 Å. Tous les éléments de la classification périodique peuvent être détectés avec une erreur de 1% à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium. Les atomes lourds sont détectés avec une meilleure sensibilité, cependant c'est une des rares méthodes qui renseigne sur les atomes légers (C, N, O) avec une bonne précision. Ceci est d'ailleurs une des raisons pour laquelle cette technique est très utile pour l'étude des couches formées en présence d'inhibiteurs organiques. Grâce à l'utilisation du bombardement ionique, il est possible de faire des décapages progressifs de la surface afin de connaître la distribution des éléments à travers la couche. Le principal inconvénient de cette technique est le fait que les analyses sont réalisées.

#### **IV.5.3.2 Microscopie optique et microscopie électronique à balayage :**

##### **➤ Microscopie optique (MO) :**

La microscopie optique est utilisée en métallurgie et en métallographie pour examiner la structure d'un métal et pour l'observation macroscopique des surfaces de l'électrode après immersion dans la solution agressive en l'absence et en présence des inhibiteurs

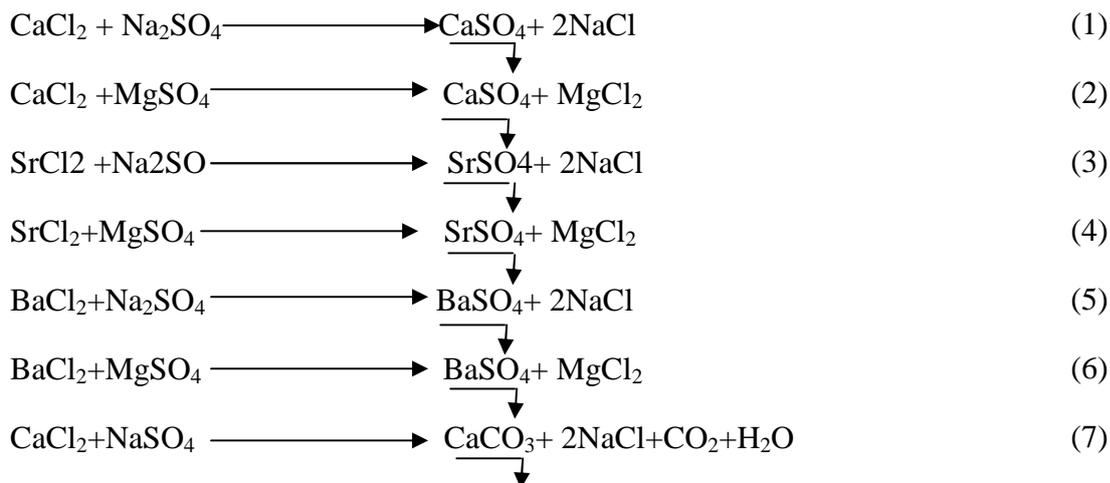
➤ **b) Microscopie électronique à balayage (MEB) :**

La microscopie électronique à balayage (MEB) est basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. Les MEB sont généralement équipés d'un spectromètre X qui permet leur utilisation en microsonde de Castaing et analyse chimique [53].

## V.1. Compatibilité des eaux :

Une eau n'est jamais chimiquement pure, elle contient des gaz ou des sels dissous et présente un équilibre ionique entre ses différents cations et anions.

Deux eaux sont dites compatibles si la réaction entre leurs constituants chimiques ne donne pas au mélange de composés insolubles. Le problème du mélange des eaux d'injection et de gisement est la base du problème d'incompatibilité qui donne des précipités d'après les réactions suivantes :

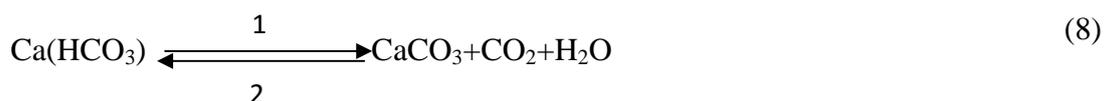


## V.2. Les dépôts rencontrés dans les eaux des champs pétroliers :

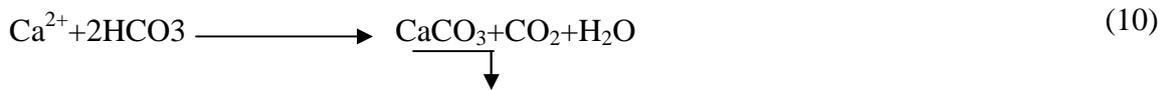
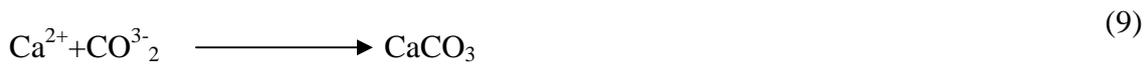
Les dépôts qui se forment au cours de l'exploitation du pétrole présentent une véritable nuisance contre laquelle les producteurs de pétrole luttent depuis des décennies, sans trop de succès. Les dépôts de sels minéraux formés à différents stades de production sont nombreux et de structures variables. Certains sont solubles dans l'eau, d'autres à l'acide, d'autre encore sont pratiquement insolubles (sulfate de baryum, de strontium et calcium). Et posent d'énormes problèmes dans l'exploitation des champs pétroliers.

### V.2.1. Carbonate de calcium (CaHCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:

La précipitation de sel est conditionnée entre les carbonates et les bicarbonates selon l'équation :



Une chute de pression favorise le dégagement de CO<sub>2</sub> et déplace l'équilibre dans le sens (1) entraînant la précipitation des carbonates de calcium (CaCO<sub>3</sub>), qui sont insolubles dans l'eau.

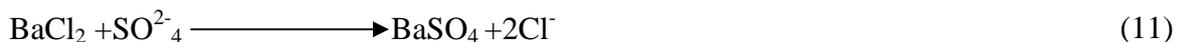


### V.2.2. Sulfate de baryum ( $\text{BaSO}_4$ ):

Le sulfate de baryum ou barytine, appelé plus couramment dans le forage baryte (la baryte au sens stricte du mot est l'hydroxyde de baryum  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ). C'est un minéral très lourd pouvant atteindre une densité de 4,30 voire 4,48 au maximum [54].

C'est le dépôt le plus incrustant et le plus dangereux parmi les autres, il faut éviter sa formation car il forme des bouchons imperméables, colmatants, inattaquables par l'acide et bases [6], Car ses limites de solubilité sont très basses.

De façon générale, les problèmes posés par les dépôts de sulfate de baryum proviennent de l'incompatibilité de ces deux eaux. L'eau de gisement qui contient le baryum et l'eau d'injection qui contient le sulfate. S'il y a un contact de ces deux eaux il y a formation de sulfate de baryum selon la réaction suivante:



La solubilité de sulfate de baryum dans de l'eau douce est de 2mg/l, c'est -à- dire dix fois inférieure à celle du carbonate de calcium, cent fois inférieur à celle du sulfate de strontium et mille fois inférieur à celle du sulfate de calcium.

### V.2.3. Sulfate de strontium ( $\text{SrSO}_4$ ):

Les dépôts de sulfate de strontium sont beaucoup moins solubles que le sulfate de calcium. Le Sulfate de Strontium présente également une diminution de la solubilité en fonction de la température [55]. Sa précipitation peut se produire par: l'évaporation de l'eau, l'élévation de la température, le mélange d'eau incompatible.

### V.2.4. Sulfate de calcium ( $\text{CaSO}_4$ ):

C'est un sel fortement soluble (2g/l), mais il suffit qu'il se trouve à une concentration voisine de sa limite de solubilité pour qu'il y ait risque de précipitation. Une des causes majeures de la formation des dépôts de sulfate de calcium est la baisse de pression que l'effluent subit le long du puits. L'évaporation partielle de l'eau de gisement peut conduire aussi à la sursaturation donc une précipitation rapide.

### **V.2.5. Le chlorure de sodium (Na Cl) :**

Le chlorure de sodium est le sel qui se trouve en plus grande quantité que les autres. Certaines eaux de formation peuvent en contenir jusqu'à 350g/l, donc une proche valeur de la saturation, qu'une très faible évaporation d'eau due à la chute de pression, provoque une précipitation importante de chlorure de sodium. C'est toutefois le dépôt de sel le moins gênant pour le producteur, car la solubilité du chlorure de sodium est suffisamment importante pour qu'une injection des eaux douces empêche ces dépôts de se former.

### **V.3. Les paramètres influençant la formation des dépôts :**

#### **V.3.1. Influence de la température:**

La variation de la solubilité en fonction de la température est due à l'effet thermique de la dissolution. Pour la majorité des sels, une élévation de la température augmente la solubilité mais il existe des cas où la solubilité diminue avec l'accroissement de la température [56].

À températures élevées, un hydrate cristallisé se transforme en un autre hydrate cristallisé, c'est-à-dire le réseau cristallin du sel se modifie. Examinons, par exemple la solubilité du sulfate de calcium, à la température ordinaire le précipité de l'hydrate cristallisé  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dont la solubilité augmente avec l'accroissement de la température jusqu'à  $40^\circ\text{C}$ , se trouve en équilibre dans la solution aqueuse. Cependant, au-dessus de  $90^\circ\text{C}$ , cet hydrate cristallisé perd une partie de son eau de cristallisation, en se transformant en sulfate de calcium hemihydraté. ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ) contrairement à la solubilité du ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). La solubilité du  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  diminue avec l'augmentation de température [56, 57].

#### **V.3.2. Influence de la pression :**

En règle générale, la pression a peu d'influence sur la solubilité des sels. Cependant, la variation de pression provoque des variations de concentration en gaz dissous et dans certains cas des déplacements d'équilibre susceptibles de modifier la condition de précipitation. L'influence de la pression sur le sulfate de calcium hydraté ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) réside dans le fait que de la baisse de pression des effluents au cours de la remontée en surface provoquant une évaporation partielle de l'eau, conduit à la sursaturation de ce sel donc à une précipitation rapide par la suite [56,57] .

#### **V.3.3. Influence de pH :**

Le degré de précipitation des sels monoacides forts ne dépend pas du pH de la solution. Par contre dans le cas des sulfates peu solubles, le phénomène se déroule de façon différente puisque l'acide  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ne se dissocie presque entièrement avec une 1<sup>ère</sup> formation  $\text{HSO}_4^- \text{H}^+$  selon la réaction :



La deuxième dissociation n'est pas complète :



Aussi, pour la concentration assez grande de  $\text{H}^+$  les ions donnent  $\text{HSO}_4^-$ . Par conséquent, dans ce cas, la valeur du pH ne peut-être sans importance.

En général, la solubilité des sels augmente avec la diminution du pH et cela est dû à la forte activité de  $\text{H}^+$ . En effet, quand on est en présence d'un pH acide l'activité de  $\text{H}^+$  sera très forte, elle attaque facilement le dépôt et se solubilise. Par contre la présence d'un pH basique provoque la formation des oxydes qui augmentent la masse de dépôt et diminuent donc la solubilité.

### V.3.4. Influence de la salinité :

Dans le cas de solutions diluées inférieurs à  $10^{-3}$  mol/l, les activités des différents ions présents pouvaient être assimilées à leur concentration. Pour les eaux chargées en sels, ces ions sont assez rapprochés pour exercer entre eux des interactions électrostatiques non négligeables. L'effet est d'autant plus prononcé que le nombre et la charge des ions en présence sont importants. Il résulte de ceci que la solubilité d'un sel est augmentée par addition d'un autre sel [56, 58].

### V.3.5. Influence de degré de dissociation :

Les dissolutions du  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$  et du  $\text{CaCO}_3$  dans l'eau sont des réactions ioniques. Le degré de dissociation peut être déterminé expérimentalement par différentes méthodes la conductivité électrique de la solution et l'abaissement du point de congélation du solvant sous l'action du soluté. La théorie classique de la dissociation électrique d'Archimède [56]. Considère que la vitesse de déplacement des ions ne varie pas lorsque la concentration de la solution change la dissociation en ions des molécules d'électrolytes faibles est un processus réversible. Les solvates d'ions de charges opposées qui sont formées éprouvent une attraction mutuelle et quand ils s'entrechoquent au cours de leur déplacement, ils peuvent s'unir pour former une molécule solvatée.

### V.3.6. Influence des ions communs:

L'équilibre chimique peut être déplacé dans un sens ou dans l'autre modifiant la concentration de l'une des substances participant à la réaction de précipitation. Par exemple si on ajoute à une solution de sulfates de calcium un sel quelconque de ce dépôt, on introduit

avec ce sel un grand nombre d'ion ( $\text{SO}_4^-$ ) communs. L'équilibre rompt fortement le degré de dissociation de  $\text{CaSO}_4$  c'est -à- dire il y a augmentation de la précipitation de ce dépôt [59].

### **V.3.7. La nature des parois :**

La nature des parois joue un rôle très important aussi bien dans le début de la germination que dans la cinétique de précipitation dont les effets ne sont pas les même, qu'il s'agisse d'une paroi lisse et rugueuse [59].

### **V.4. Moyens de lutte contre les dépôts :**

#### **V.4.1. Procédé mécanique :**

Le procédé mécanique consiste à l'envoi des outils mécaniques comme le racleur à palettes permettant de gratter le dépôt le long du tubing. Les racleurs provoquent parfois des fissures sur le tubing lors de leur passage. Aussi la coupure des câbles dans certains cas peut causer le bouchage du puits par les racleurs restants dans le fond. En plus la manipulation est pénible pour les premiers mètres car le battage se fait manuellement. Ces méthodes ne peuvent être utilisées sauf dans les tubings verticaux, c'est à dire juste au niveau des puits producteurs d'eau. Par contre les pipes horizontaux, les filtres, les vannes,...,etc. doivent être changées complètement par d'autres ou bien appliquer une autre production [60].

#### **V.4.2. Procédé physique :**

Il consiste à l'envoi des ondes capables de briser la structure cristalline d'un dépôt qui devient plus facile à éliminer par la suite [60].

#### **V.4.3. Procédé soustractif :**

En éliminant les ions formateurs des dépôts. Il est possible d'agir que par l'élimination d'un des ions formant le dépôt concerné contenus dans l'eau soit par échangeurs ou précipitant ceux-ci par un réactif spécifique pour chaque ion (le chlorure de baryum pour les sulfates et le sulfate de sodium pour le calcium). Ce procédé est utilisé quand la quantité d'eau à traiter n'est pas importante [60].

#### **V.4.4. Procédé additif:**

Ce procédé consiste à introduire une substance faisant reculer le produit de solubilité en altérant le processus de croissance des cristaux et en dispersant les cristaux formés. La solubilisation par acidification dans le cas d'existence de dépôts de carbonates de calcium. Néanmoins, elle favorise le phénomène de corrosion [54].

## Représentation du DTD

---

Dans le but de réaliser notre mémoire de fin d'études, la division technologie et de développement DTD (EX-CRD) nous a confié l'étude de la biodégradabilité et des pouvoirs anti-corrosion, anti-calcaire et anti-dépôt d'une série de tensioactifs anioniques les méthyl ester sulfonate de sodium issue de ressources renouvelables allant de C12 à C16. Ces derniers sont nommés comme suit : lauryl méthyl esters sulfonates de sodium ( C12-MES), myristyl méthyl esters sulfonates de sodium ( C14-MES) et palmityl méthyl esters sulfonates de sodium ( C16-MES). Leur biodégradation a été étudié par la méthode respirométrique selon la norme ISO9408, Le pouvoir inhibiteur de corrosion a été étudié par deux méthodes à savoir la perte de masse est la résistance de polarisation linéaire. Egalement, nous avons testé ces tensioactifs en tant que produits anti-calcaire de carbonate de calcium et anti-dépôt du sulfate de baryum. Les résultats obtenus ont été comparés aux résultats obtenus pour le sodium dodécyl sulfate (SDS) qui représente un tensioactif anionique de référence.

### **1. Représentation du D.T.D :**

#### **1.1. La Division Technologie et Développement D.T.D :**

La division technologie et de développement DTD (EX-CRD) a été créé en 1973 à Dar El Beida et a été installée à Boumerdes en 1975. Cette structure est devenue un outil scientifique et technique indispensable pour les structures opérationnelles de la Sonatrach, aussi bien en amont qu'en aval du domaine pétrolier.

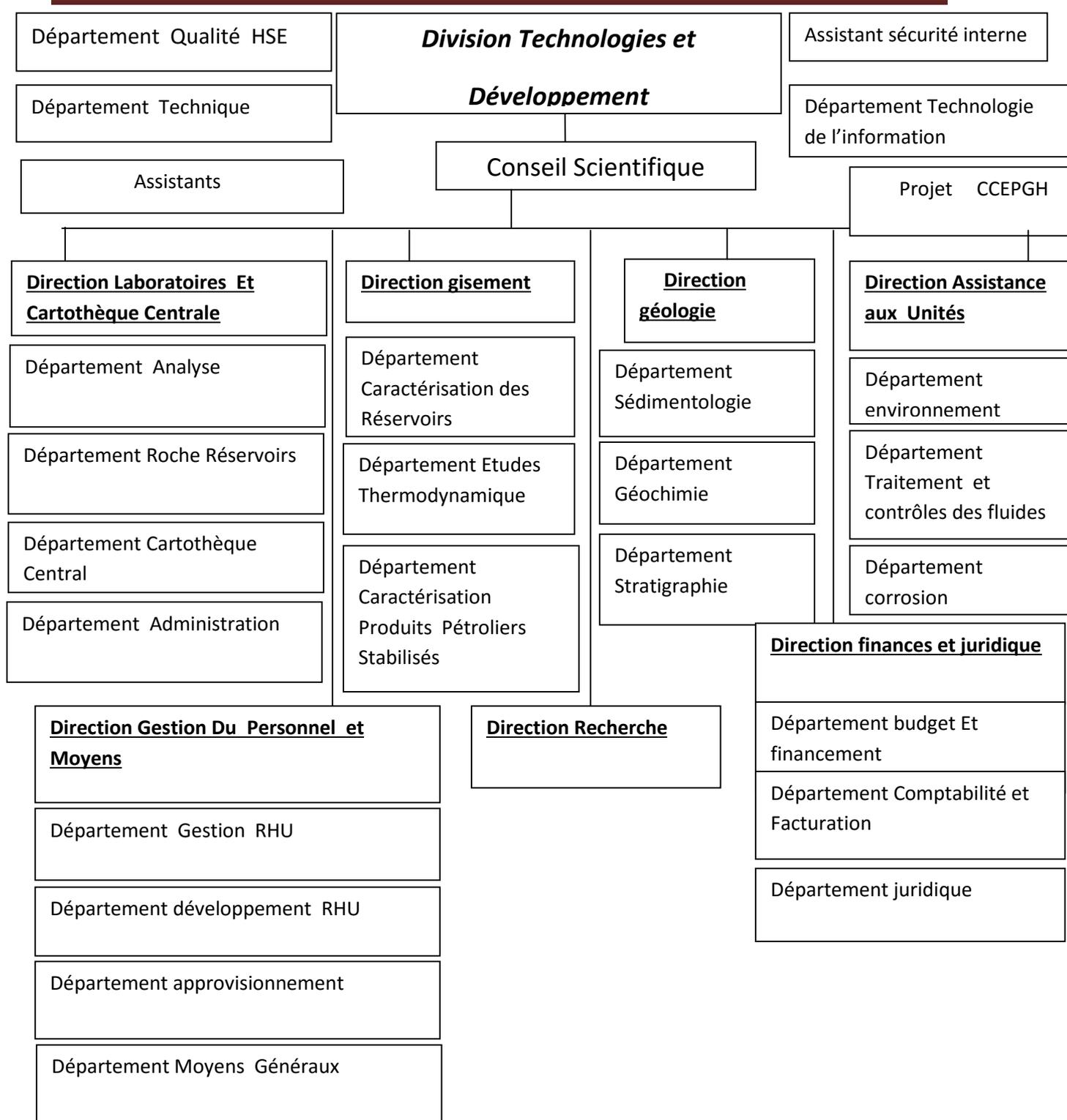
#### **2.1. Organigramme de la DTD :**

La DTD comprend quatre (04) directions opérationnelles, trois directions et trois départements fonctionnels (figure N° ). Hormis la direction laboratoires et cartothèques centrale qui se trouve à HASSI MESSAOUD, les autres structures.

La DTD est structurées en :

- Quatre Directions opérationnelles :
  - Gisements
  - Géologie
  - Assistance aux unités industrielles
  - Laboratoires et cartothèque centrale HMD
- Trois directions et trois départements :
  - Direction Gestion de personnel et moyens.
  - Direction Recherche.
  - Direction Technologies de l'information.
  - Département QGSE.
  - Département Technique.

## Représentation du DTD



Organigramme de D.T.D

### 1.3. Département produits et synthèse :

Le Département est chargé de:

- Contrôler la qualité et la conformité des produits chimiques de traitement conformément à la procédure d'approbation et d'acquisition des nouveaux produits par le Groupe Sonatrach.
- Evaluer au laboratoire l'efficacité des produits chimiques destinés au traitement des eaux et des hydrocarbures (inhibiteurs, des émulsionnant, surfactants, autres...).
- Procéder à l'évaluation et au suivi de l'efficacité sur site des formulations sélectionnées au laboratoire.
- Effectuer, au besoin, des contrôles de qualité des produits de traitement selon la procédure établie avec les utilisateurs et les fournisseurs.
- Réaliser le suivi des opérations de traitement au niveau des unités industrielles et fournir assistance aux unités industrielles pour la solution de problèmes requérant par des études et expérimentations en matière de traitement des hydrocarbures, des eaux et des dépôts.
- Développer des études expérimentales en laboratoire, recommander les actions à entreprendre pour optimiser un traitement et participer aux essais sur site.
- Réaliser les analyses chimiques appropriées et les études de compatibilité des eaux pour prévenir les problèmes de dépôts solides.
- Réaliser des études pour le traitement du pétrole brut : des émulsionnant, dispersants d'asphaltènes, inhibiteurs de dépôts de paraffines.
- Conduire et réaliser des études de traitement des eaux de process : circuits de lavage, de déminéralisation, de refroidissement, de production de vapeur et autres...
- Etudier et optimiser les différents procédés de traitement des eaux : clarification, filtration, floculation, coagulation, osmose inverse... etc
- Promouvoir la recherche dans le domaine du traitement et du développement des produits.
- Développer et gérer une banque de données des eaux de gisements et d'injection.
- Elaborer et contribuer à l'élaboration des procédures opérationnelles SMQ et veiller à leur application.
- Préparer des essais conformément aux exigences normatives pour leur accréditation.

## Représentation du DTD

---

- Veiller au respect des référentiels du système de management qualité implanté à la division laboratoire.
- Veiller au respect des règles HSE exigés par les référentiels QHSE de la Division et ceux du groupe Sonatrach.
- Veiller à la mise en œuvre des actions correctives dans le cadre du système QHSE.

Le département est organisé en deux unités : unité traitement des eaux et unité synthèse.

### **1.3.1. Unité de traitement des eaux :**

Elle a pour missions :

- Prendre en charge tous les travaux d'analyses physicochimiques des eaux.
- Prendre en charge les travaux d'analyse et de caractérisation des dépôts solides.
- Réaliser les études de compatibilité des eaux.
- Réaliser des études de compatibilité des produits de traitement avec les eaux.
- Réaliser des études d'évaluation et de sélection des produits de traitement (inhibiteurs de dépôts, inhibiteurs de tartre, floculant-coagulants, inhibiteurs et dispersants de paraffines).
- Réaliser des tests industriels sur site pour assister les unités industrielles dans la sélection des produits et l'optimisation des traitements.

### **1.3.2. Unité de synthèse :** Elle a pour missions :

- Identifier et réaliser les analyses physicochimiques et de contrôle qualité des produits de traitement et des eaux.
- Introduire et développer d'autres techniques d'analyse et de contrôle.
- Réaliser les études de compatibilité des produits de traitement entre eux et avec les eaux.
- Réaliser des tests industriels sur site pour l'évaluation et la sélection des produits de traitement.
- Elargir le domaine d'intervention de l'Unité.
- Mener des projets d'études en collaboration avec les autres structures du groupe, pour assister les unités industrielles.

Notre étude a été faite sur une classe des tensioactifs anioniques, les méthyl esters sulfonates de sodium (MES) qui ont été synthétisés pour la première fois par un procédé photochimique simple efficace qui est la photochlorosulfonation à une série d'acides gras saturés. L'intérêt réside dans le fait que ces molécules tensioactives, non seulement dérivent de ressources naturelles renouvelables mais leur structure leur confère de bonnes propriétés physico-chimiques et donc de nombreuses applications potentielles. Le procédé de photochlorosulfonation a été appliqué sur les acides gras : l'acide laurique (C12), myristique (C14) et palmitique (C16).

## **I.1. Etude de biodégradabilité des MES :**

Ce test a été effectué selon la norme ISO 9408 :1999, il consiste à la détermination de la DBO<sub>28</sub> (demande biochimique en oxygène) et de la DCO (demande chimique en oxygène) d'une solution de concentration connue du produit tensioactifs à tester. La demande biochimique en oxygène DBO est mesurée dans le but de déterminer le taux de dégradation des charges organiques polluantes sous l'action des microorganismes en milieu aérobie par la méthode respirométrique. La durée nécessaire pour atteindre une dégradation complète est de 28 jours.

## **I.2. Matériel, réactifs et protocole expérimental :**

### ➤ **Matériel :**

- Verrerie courante de laboratoire, soigneusement lavée et exempte de matières organiques ou toxiques,
- DBO mètre (respiromètre fermé) permettant une incubation à l'abri de la lumière, à une température maintenue constante durant l'essai 20°C,
- Spectrophotomètre (DR/2000) permettant la mesure de la demande chimique en oxygène (DCO),
- Réacteur DCO,
- Réactifs pour la mesure de la DCO,
- pH mètre,
- Balance technique d'une précision de 0.01g,
- Eau distillée.

### ➤ **Réactifs :**

- Eau distillé,
- Milieu d'essai : solution a, b, c et d (voir annexe N°1)

# Chapitre I | La biodégradabilité

## ➤ Mode opératoire :

- Préparer six milieux d'essai : Pour 1 000 ml de milieu d'essai, ajouter à environ 800 ml d'eau distillé 10 ml de solution a, 1 ml de chacune des solutions b, c et d. Compléter à 1 000 ml avec de l'eau distillé,
- Préparer deux solutions d'essai : 4 Composé d'essai, composé de références (voir annexe N°1 ).
- Préparation de l'inoculum : L'inoculum utilisé consiste en une boue activée prélevée au niveau du bassin d'aération de la station d'épuration biologique des eaux usées domestiques de la ville de Boumerdès. Pour supprimer tout substrat externe, l'inoculum est maintenu sous agitation pendant 4 heures ou plus à une température de 20°C, afin d'assurer une aération en continu . Le volume de l'inoculum utilisé représente de 1 à 10 % du mélange réactionnel des solutions d'essai.
- Installer le respiromètre fermé (voir l'annexe N°1). Prévoir six récipients d'essai, quatre récipients d'essai contenant le composé d'essai et l'inoculum, 1 récipient d'essai à blanc contenant le milieu d'essai et l'inoculum, 1 récipient destiné au contrôle du mode opératoire contenant le composé de référence. Ajouter dans les récipients d'essai respectifs, les quantités convenables du milieu d'essai, de l'inoculum, du composé d'essai et du composé de référence. Le volume de la prise d'essai varie en fonction de la valeur de la DCO mesurée préalablement (voir tableau N°II-1). Mesurer le pH du contenu des récipients et, si nécessaire, l'ajuster à 7,4.

**Tableau N° I-1 : Mesure de la DCO.**

	<b>Blanc</b>	<b>C<sub>12</sub>MES</b>	<b>C<sub>14</sub>MES</b>	<b>C<sub>16</sub>MES</b>	<b>SDS</b>	<b>Milieux d'essai</b>	<b>Composé de référence</b>
<b>DCO</b>	0	116	156	167	204	20	128
<b>Volume (ml)</b>	0	250	250	250	250	432	250

# Chapitre I | La biodégradabilité

**Tableau N° I-2:** Mesure de pH.

	<b>pH début d'essai (avant ajustement du pH à 7.4)</b>	<b>pH fin d'essai</b>
<b>Blanc</b>	7.4	7.3
<b>Composé de référence</b>	7.55	7.95
<b>C<sub>12</sub>MES</b>	7.35	7.34
<b>C<sub>14</sub>MES</b>	7.83	7.93
<b>C<sub>16</sub>MES</b>	7.9	7.25
<b>SDS</b>	6.71	7.85

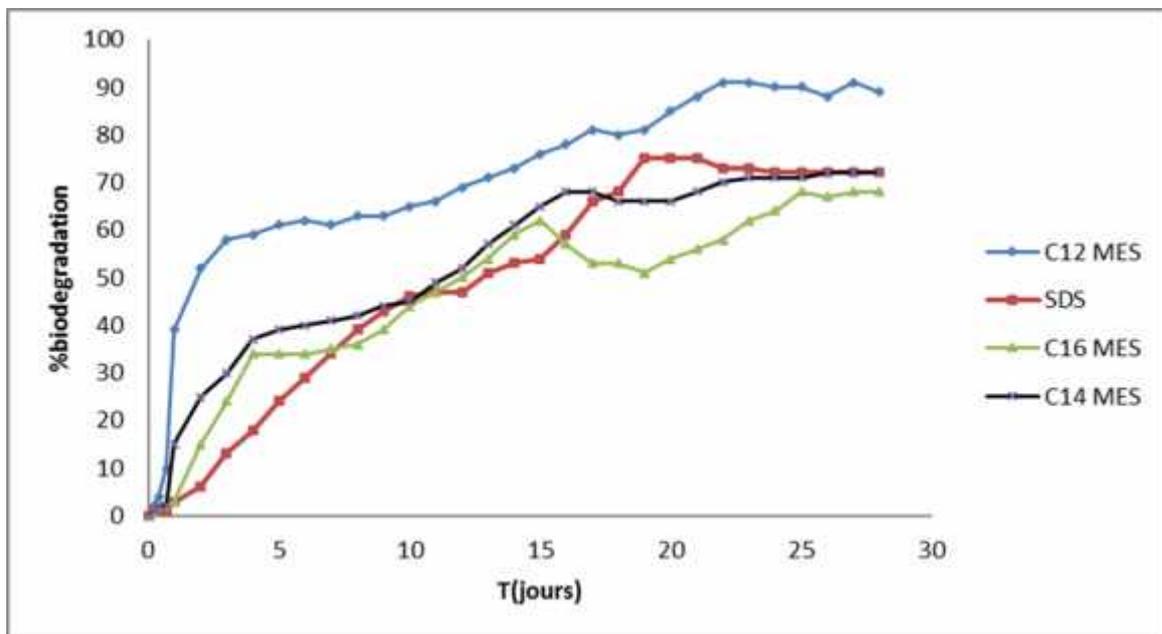
Tous les récipients sont aérés pendant 2heures dans le DBO-mètre (pour assurer l'agitation d'où le partage de l'oxygène en régime constant). Après l'aération, ces récipients seront fermées et incubé à 20°C pendant 28 jours.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau N° I-3.

**Tableau N°I-3 :** Résultats obtenus pour l'essai de biodégradation.

<b>Temps (jours)</b>	<b>0</b>	<b>7</b>	<b>14</b>	<b>21</b>	<b>28</b>
<b>DBO (mg/l) de blanc</b>	0	3.6	3.6	4.2	4.8
<b>DBO du produit de référence mg/l</b>	0	15.7	25.8	33.1	39.9
<b>%Biodégradabilité du produit de référence</b>	0	37.38	61.42	78.8	95
<b>%Biodégradabilité C<sub>12</sub>-MES</b>	0	66	70	81	88
<b>% Biodégradabilité C<sub>14</sub>-MES</b>	0	61	65	60	67
<b>%Biodégradabilité C<sub>16</sub>-MES</b>	0	59	69	55	70
<b>% Biodégradabilité du SDS</b>	0	35	61	74	66

Les résultats des tests de biodégradation pour les MES sont présentés sur la figure N°I-1



**Figure N° I-1 :** Biodégradation des MES et du SDS.

D'après le graphique donnant le % de biodégradation des tensioactifs étudiés en fonction du temps, on peut conclure que les MES se sont dégradés en seulement quatre jours, et le SDS s'est dégradé en 13 jours.

La biodégradation des MES (C<sub>12</sub>-MES, C<sub>14</sub>-MES, C<sub>16</sub>-MES) est plus rapide et plus élevée que celle du SDS. Le processus commence rapidement et il atteint 60% de biodégradation au bout de 4 jours. Cependant, la biodégradation du SDS atteint le niveau de biodégradation au bout de 13 jours. Ce pourcentage de dégradation est inférieur à celui obtenu pour les MES, ce qui montre qu'ils sont plus facilement biodégradables que le SDS, tenant compte des données de la littérature [61] où s'est rapporté qu'un produit qui atteint 60% de biodégradation au cours de la période d'essai se dégradera rapidement et est considéré comme facilement biodégradable.

Les résultats obtenus sont en accord avec ce qui a été rapporté dans la littérature par Roberts, D.W et Guisti, L [62] pour les MES synthétisés par d'autres procédés, à savoir la sulfonation et la sulfoxydation. Ces auteurs [62] suggèrent le mécanisme de biodégradation représenté dans la figure N°I-3. Ils expliquent que les micro-organismes attaquent la molécule de tensioactif commençant par une  $\alpha$ -oxydation. La dégradation continue avec une  $\beta$ -oxydation en retirant deux atomes de carbone en même temps pour former un intermédiaire

# Chapitre I | La biodégradabilité

temporaire, le methyl –sulfosuccinate. Les étapes qui viennent après sont ceux de la perte des groupements esters et sulfonates. La désulfonation est supposée avoir lieu avant la scission de la liaison ester méthylique puisque cette liaison est chimiquement très stable. Le métabolisme final des intermédiaires carboxyliques désulfonés peut se dérouler rapidement et quantitativement, conduisant à un degré élevé de minéralisation et de production de biomasse. La désulfonation est supposée avoir lieu avant la scission de la liaison ester méthylique puisque cette liaison est chimiquement très stable. Le métabolisme final des intermédiaires carboxyliques désulfonés peut se dérouler rapidement et quantitativement, conduisant à un degré élevé de minéralisation et de production de biomasse.

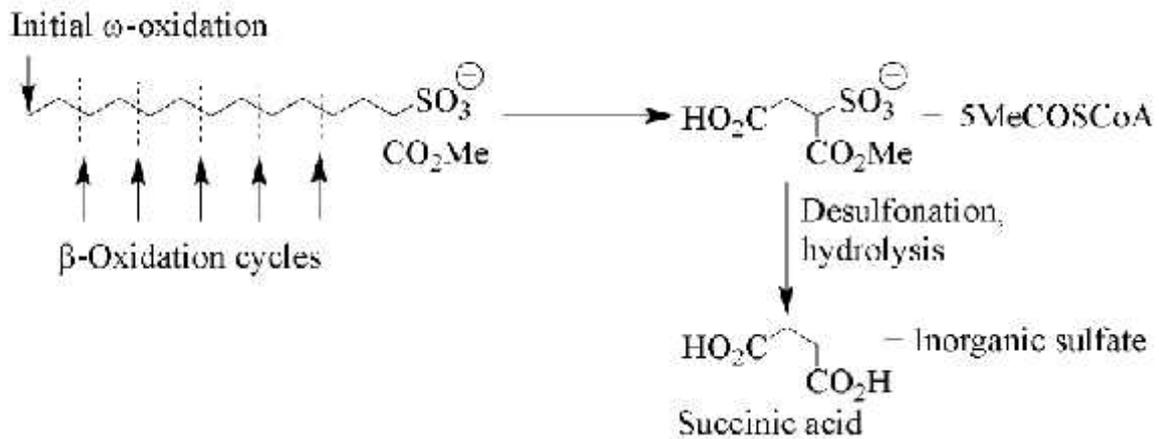


Figure N°I-3 : Mécanisme de biodégradation [62].

**Etude d'efficacité des MES comme inhibiteurs de corrosion :**

Le but de cette partie du travail est d'étudier l'efficacité des MES dans l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone qui est un alliage fer-carbone "nuance X70" couramment utilisé dans l'industrie pétrolière. Sa composition chimique en pourcentage massique, est donnée dans le tableau N°II-1 :

**Tableau N° II-1 :** Composition chimique de l'échantillon d'acier au carbone (% massique)

Eléments	Si	P	S	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co
Masse%	0.351	0.008	0.0015	0.012	0.057	0.044	1.136	97.29	0.013
Eléments	Ni	Mo	Sn	Ta	W	As	Zn	Cu	C
Masse%	0.022	0.114	0.0114	0.011	0.001	0.013	0.002	0.077	0.89

L'électrolyte utilisé dans ce test est l'eau d'injection provenant d'un puits de la région de Hassi Rmel dite eau Barémienne. Elle est désaérée durant le test par l'azote pour éliminer toute trace d'oxygène et saturée en dioxyde de carbone sa composition chimique est donnée dans le tableau N°II-2.

**Tableau N° II-2:** Composition chimique de l'eau Barémien :

Eléments	Ca <sup>++</sup>	Mg <sup>++</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>--</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>--</sup>
mg/l	135.5	61.9	244	16.3	312.5	205.8	00.00	449.8

Cette étude est effectuée par deux méthodes : La méthode de la perte de masse et la méthode de résistance de polarisation linéaire.

**II.1. Technique de la perte de masse :****Matériel :**

- Etuve à 20° C,
- Erlen de 250 ml munis des bouchons,
- Coupons métalliques (d'acier au carbone),
- Sondes de barbotage,
- Micropipette,
- Des fils isolés utilisés comme support des échantillons.
- Balance analytique précise
- Séchoir.

**Produits :**

- Azote ( $N_2$  gaz),
- Dioxyde de carbone ( $CO_2$ , gaz),
- L'eau d'injection,
- Les tensioactifs(MES).

**Méthode :**

- Prendre 21 coupons d'acier au carbone bien nettoyés (par polissage),
- Prendre 21 erlens remplies avec 250 ml de l'eau d'injection,
- Faire un barbotage avec  $N_2$  pendant 2 min puis avec le  $CO_2$  pendant 5min,
- Pour chaque produit à étudier, injecter 5 doses différentes (10, 20, 30, 40, 50 ppm) et laisser un échantillon témoin,
- A l'aide des fils accorder les pièces d'acier et les plonger dans les erlens (toute la surface de la pièce doit être en contact avec la solution),
- Laisser les échantillons dans l'étuve à  $20^\circ C$  pendant 40 jours.
- Après 40 jours, nettoyer bien les pièces et les peser.

Après ce temps de séjour :

- Laver bien les pièces pour éliminer le maximum d'oxyde de fer,
- Plonger les pièces dans un acide ( $HCl / H_2SO_4$ ) pendant 20s,
- Rincer les pièces avec de l'eau distillée puis les plonger dans de l'alcool (éthanol ou méthanol),
- Sécher bien les pièces.



Image correspond à l'essai de la perte de masse

**Résultats :**

La perte de masse et l'efficacité des MES sont données dans les tableaux suivants :

- Pour les (C<sub>12</sub>MES), les résultats sont donnés dans le tableau N° II.3.

**Tableau N° II.3 :** Perte de masse et efficacité en fonction des concentrations du C<sub>12</sub>MES.

[C <sub>12</sub> MES] ppm	00	10	20	30	40	50
Masse initiale(g)	6.450	7.674	5.899	7.330	5.967	6.042
Masse finale(g)	6.154	7.625	5.854	7.288	5.926	6.002
m (g)	0.296	0.049	0.045	0.042	0.041	0.040
Efficacité %	/	<b>83.4</b>	<b>84.8</b>	<b>85.8</b>	<b>86.1</b>	<b>86.5</b>

- Pour les (C<sub>14</sub>MES) les résultats sont donnés dans le tableau N° II.4.

**Tableau II.4 :** Perte de masse et efficacité en fonction de concentration de C<sub>14</sub>MES.

[C <sub>14</sub> MES] ppm	00	10	20	30	40	50
Masse initiale(g)	6.450	7.590	5.988	7.258	5.836	6.104
Masse finale(g)	6.154	7.520	5.945	7.220	5.799	6.073
m	0.296	0.07	0.043	0.038	0.037	0.034
Efficacité %	/	<b>76.3</b>	<b>85.4</b>	<b>87.2</b>	<b>87.5</b>	<b>88.5</b>

- Pour (C<sub>16</sub>MES) les résultats sont donnés dans le tableau N° II-5.

**Tableau N° II-5 :** Perte de masse et efficacité en fonction de concentration de C<sub>16</sub>MES.

[C <sub>16</sub> MES] ppm	00	10	20	30	40	50
Masse initiale(g)	6.450	6.069	5.949	7.547	5.797	7.216
Masse finale(g)	6.154	6.040	5.930	7.533	5.780	7.200
m	0.296	0.029	0.019	0.014	0.017	0.016
Efficacité %	/	<b>90.0</b>	<b>93.5</b>	<b>95.1</b>	<b>94.3</b>	<b>94.6</b>

- Pour le SDS les résultats sont donnés dans le tableau N° II.6.

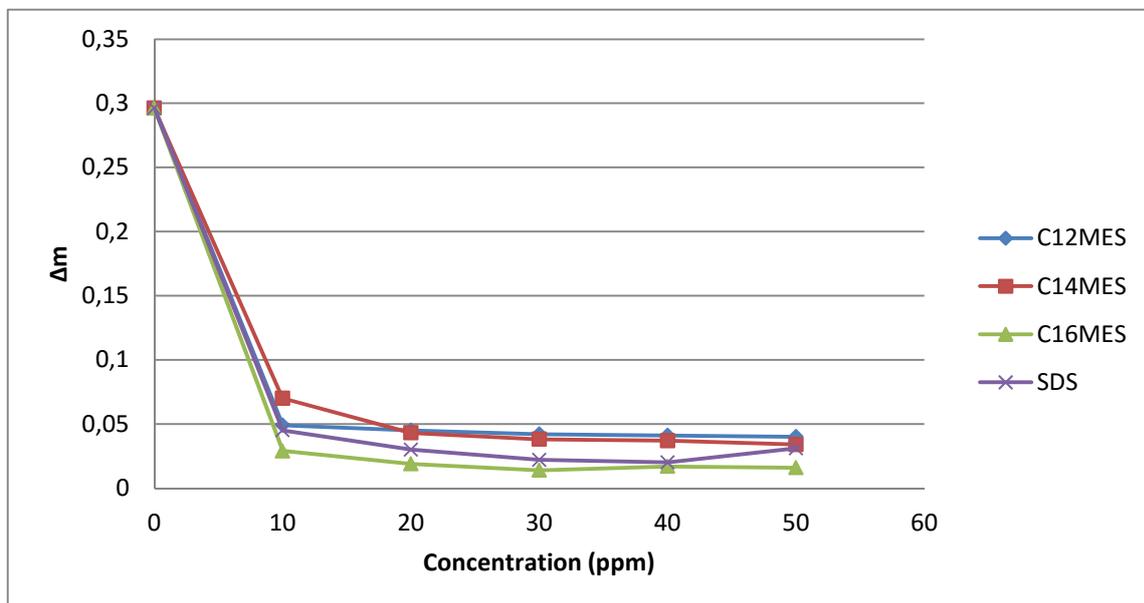
**Tableau N° II.6 :** Perte de masse et efficacité en fonction de concentration de SDS.

[SDS]ppm	00	10	20	30	40	50
Masse initial(g)	6.450	6.049	5.940	7.534	5.580	7.213
Masse final(g)	6.154	6.004	5.910	7.512	5.560	7.182
m	0.296	0.045	0.030	0.022	0.020	0.031
Efficacité %	/	<b>84</b>	<b>89</b>	<b>92</b>	<b>93</b>	<b>89</b>

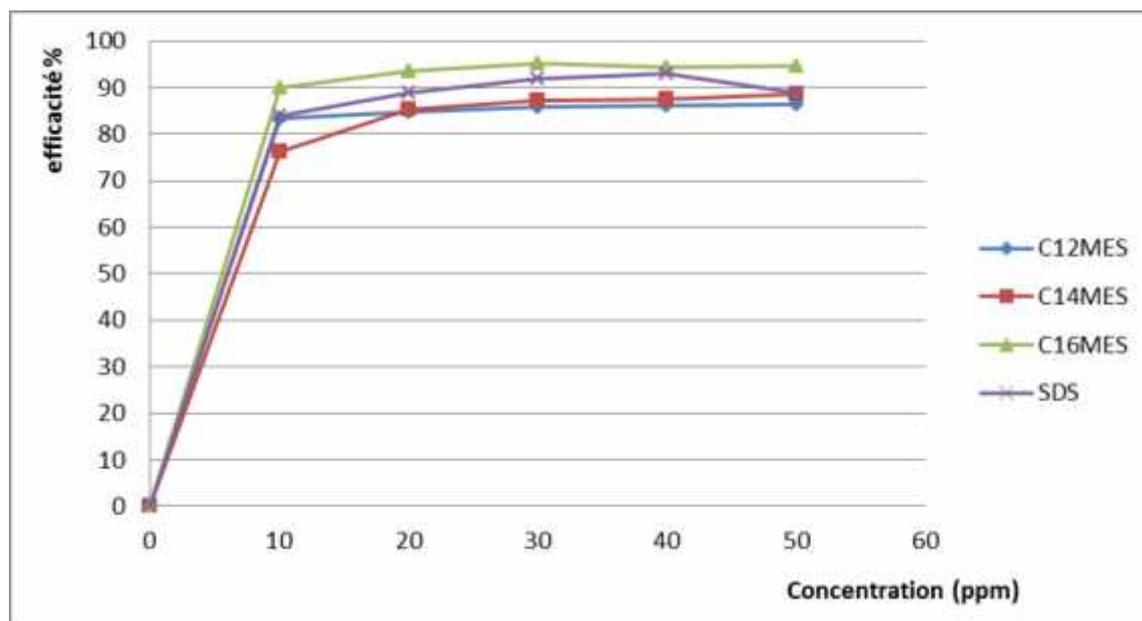
La perte de masse tend vers des faibles valeurs par rapport à celle de l'essai à blanc en présence des quatre tensioactifs, elle diminue avec l'augmentation de leurs concentrations. Ceci nous amène à penser que la dissolution de l'acier est plus difficile en présence du C<sub>12</sub>MES, C<sub>14</sub>MES, C<sub>16</sub>MES, et SDS. Cette augmentation d'efficacité est due à l'adsorption des molécules de tensioactives sur la surface du métal et la formation d'une couche barrière ou film moléculaire entre le métal et le milieu corrosif.

L'évolution de la perte de masse en fonction de la concentration des C<sub>12</sub>MES, C<sub>14</sub>MES, C<sub>16</sub>MES et SDS étudié sont donnés dans la figure N°II-1.

Afin de comparer les résultats obtenus pour les 4 tensioactifs nous avons regroupé les résultats dans les figures N° II-1.



**Figure N° II-1:** Variation de la perte de masse en fonction de la concentration des C<sub>12</sub>MES, C<sub>14</sub>MES, C<sub>16</sub>MES et SDS.



**Figure N° II-2 :** Variation de l'efficacité en fonction de la concentration C<sub>12</sub>MES, C<sub>14</sub>MES, C<sub>16</sub>MES et le SDS.

Les figures représentent la perte de masse et l'efficacité d'étudiés des MES et SDS dans l'inhibition de la corrosion en fonction de leurs concentration.

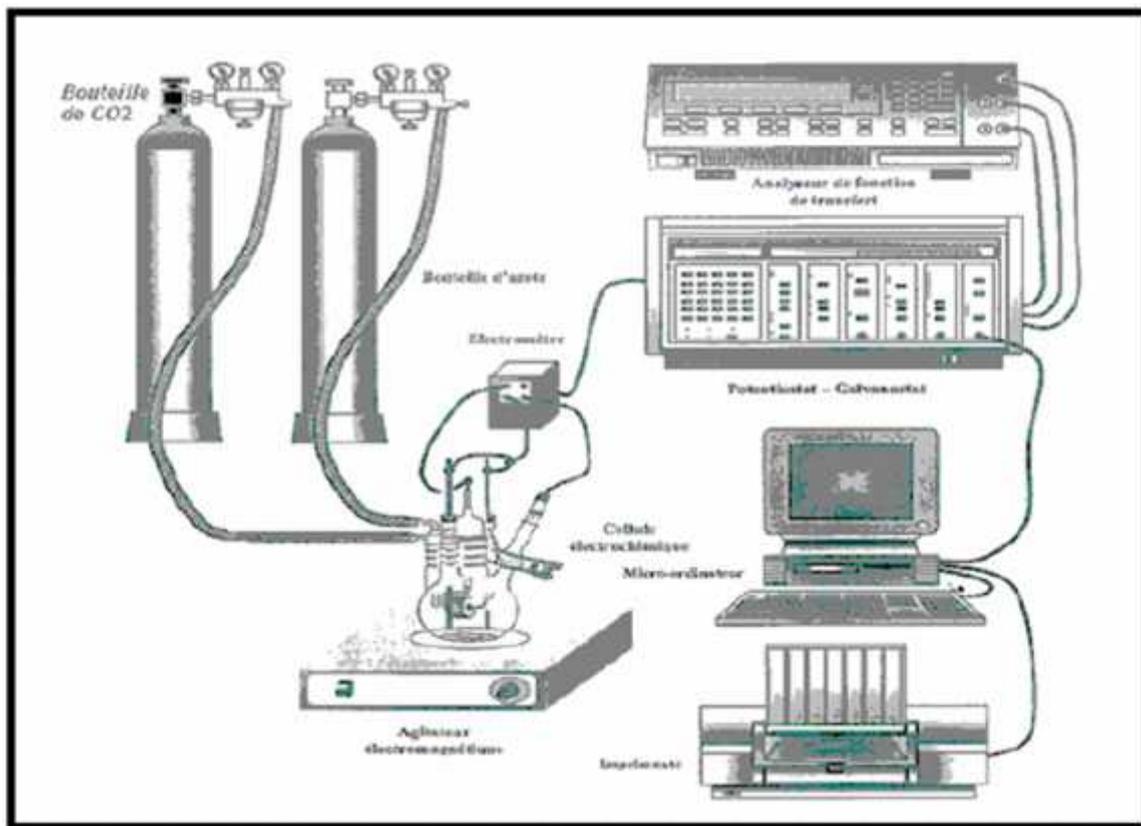
Dans les quatre cas les tensioactifs ont montrés une bonne efficacité dans l'inhibition de corrosion. D'après les résultats expérimentaux obtenus le SDS est un bon inhibiteur de corrosion ce qui est en accord avec ce qui a été rapporté par SRISUWAN.N dans la littérature [49], et d'après les résultats de ce test les MES ont donné une très bonne efficacité et même supérieur à celle du SDS pour le C<sub>16</sub>-MES pour la même concentration. On peut conclure que les MES étudiés possèdent des propriétés très intéressantes dans l'inhibition la corrosion de l'acier étudié, ceci est un avantage pour leur faciliter de production, leur faibles coût de production, leur faibles toxicité et leur bonne biodégradation qui a été montrer dans notre étude.

## II.2. La résistance de polarisation linéaire :

Cette technique permet de mesurer la vitesse de corrosion à partir de la résistance de polarisation linéaire ainsi que les potentiels et les courants de corrosion. La mesure des paramètres électrochimiques est réalisée à l'aide d'une chaine électrochimique de corrosion constitué de quatre éléments fondamentaux (figure N° II-3) qui sont :

Un potentiostat /galvanostat (modèle 237A) muni d'un logiciel M352 piloté par ordinateur pour l'acquisition et le traitement des données également un électromètre qui assure le lien

entre la cellule électrochimique et le potentiostat. Les mesures de capacité sont effectuées à l'aide d'un analyseur de réponse en fréquence Slartron1255 muni d'un logiciel Z-Plot.



**Figure N° II-3 :** Schéma représentatif de la chaîne électrochimique de mesure.

Les paramètres électrochimiques obtenus par cette méthode sont regroupés dans les tableaux N°II-7 :

• Pour le C<sub>12</sub>MES :

**Tableau N° II-7:** Paramètres électrochimiques obtenu par la technique de résistance de polarisation linéaire pour différentes concentrations de C<sub>12</sub>MES.

[ C <sub>12</sub> MES]ppm	0	10	20	30	40	50
<b>R<sub>p</sub>(K .cm<sup>2</sup>)</b>	0.2838	0.5569	0.7530	0.9519	1.0942	1.3160
<b>E<sub>cor</sub>(V/ECS)</b>	-0.596	-0.548	-0.578	-0.570	-0.566	-0.559
<b>I<sub>cor</sub>( μA.cm<sup>2</sup>)</b>	5.837	2.976	2.218	1.753	1.518	1.260
<b>V<sub>cor</sub>(mm/an)</b>	0.547	0.278	0.207	0.164	0.142	0.118
<b>Efficacité%</b>	/	<b>49</b>	<b>62</b>	<b>70</b>	<b>74</b>	<b>78.4</b>

- Pour le C<sub>14</sub>MES :

**Tableau N° II-8:** Paramètres électrochimiques obtenu par la technique de résistance de polarisation linéaire pour différentes concentrations de C<sub>14</sub>MES.

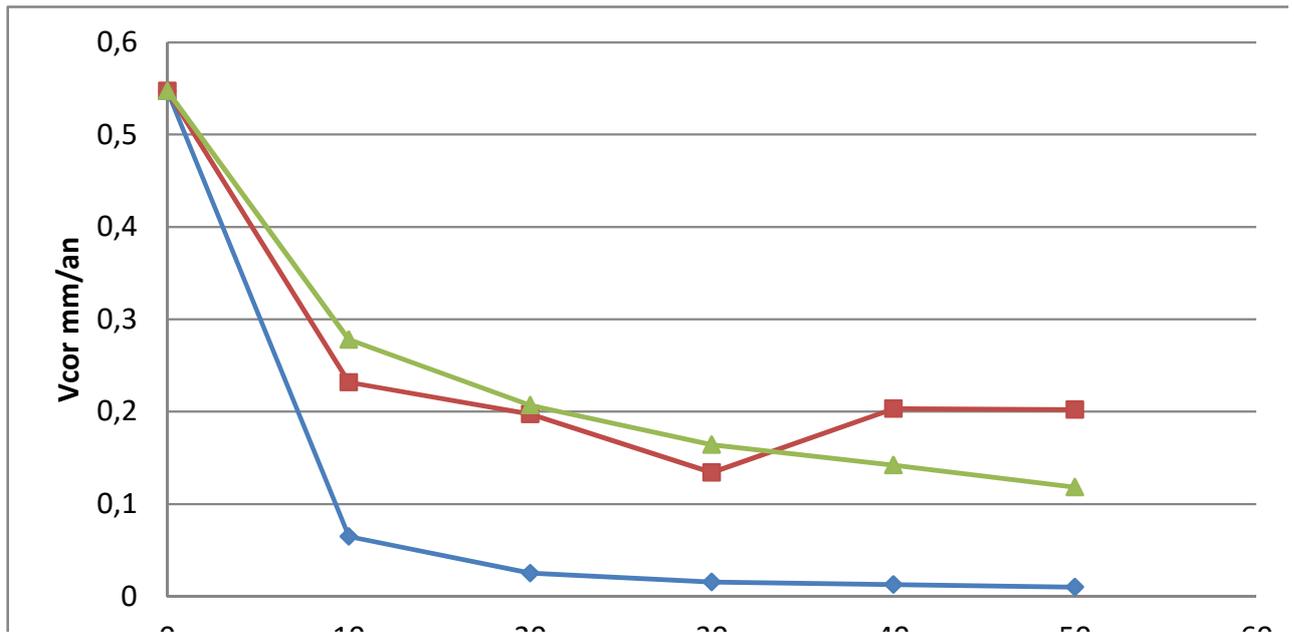
[C <sub>14</sub> MES]ppm	0	10	20	30	40	50
<b>R<sub>p</sub>(K .cm<sup>2</sup>)</b>	0.2838	0.704	0.8266	1.217	0.806	0.803
<b>E<sub>cor</sub>(V/ECS)</b>	-0.659	-0.638	-0.655	-0.663	-0.679	-0.683
<b>I<sub>cor</sub>(μA.cm<sup>2</sup>)</b>	76.52	30.81	26.27	17.84	27.08	26.92
<b>V<sub>cor</sub>(mm/an)</b>	0.547	0.226	0.194	0.129	0.193	0.194
<b>Efficacité%</b>	/	<b>59</b>	<b>65</b>	<b>76.6</b>	<b>64.7</b>	<b>64.6</b>

- Pour C<sub>16</sub>MES :

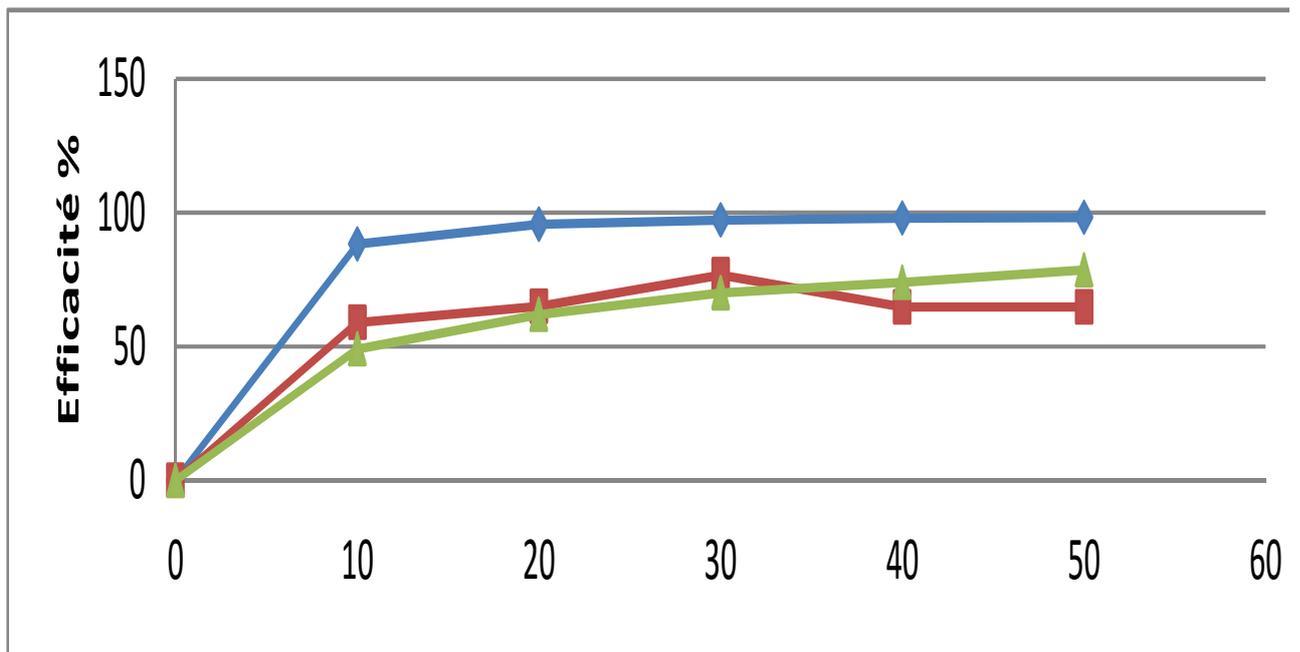
**Tableau N° II-9:** Paramètres électrochimiques obtenu par la technique de résistance de polarisation linéaire pour différentes concentrations de C<sub>16</sub>MES.

[C <sub>16</sub> MES]ppm	0	10	20	30	40	50
<b>R<sub>p</sub>(K .cm<sup>2</sup>)</b>	0.2838	2.395	6.230	10.09	13.48	15.72
<b>E<sub>cor</sub>(V/ECS)</b>	-0.659	-0.648	-0.644	-0.643	-0.643	-0.642
<b>I<sub>cor</sub>(μA.cm<sup>2</sup>)</b>	76.52	9.067	3.486	2.151	1.782	1.381
<b>V<sub>cor</sub>(mm/an)</b>	0.547	0.0648	0.0249	0.0153	0.0125	0.0098
<b>Efficacité%</b>	/	<b>88.15</b>	<b>95.44</b>	<b>97.18</b>	<b>97.8</b>	<b>98.19</b>

Une comparaison est faite en regroupant les résultats obtenus pour tous les tensioactifs étudiés l'évolution de la vitesse de corrosion de l'acier au carbone en présence de C<sub>12</sub>MES, C<sub>14</sub>MES, C<sub>16</sub>MES. D'après les résultats obtenus, la vitesse de corrosion tend vers de faibles valeurs en augmentant la concentration.



**Figure N° II-4 :** Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration des MES.



**Figure N° II-5 :** Evaluation d'efficacité en fonction de concentration des MES à 35°C.

Les figures N° II-4 et N° II-5 représentent des courbes comparatives entre les résultats des MES (vitesse de corrosion et efficacité). L'efficacité atteint une valeur maximale de 98,19% pour le C<sub>16</sub>MES à une concentration de 50 ppm, 76,6% pour le C<sub>14</sub>MES à 30 (ppm), et 78,4% pour le C<sub>12</sub>MES à 50 ppm.

Comme il a été rapporté dans la littérature [63], l'effet d'inhibition de corrosion croît avec l'augmentation de la longueur de la chaîne à un intervalle proche de la CMC.

Il est bien connu que les tensioactifs ont tendance à s'associer l'un à l'autre pour former des agrégats au niveau des interfaces et en solution. Dans notre cas Les MES forment une couche barrière sur la surface métallique, pour ralentir la corrosion suite à leurs l'adsorption à la surface du métal qui peut être une adsorption chimique ou physique relativement à la chaleur d'adsorption.

l'adsorption est le mode d'action des MES ainsi que tous les inhibiteurs organiques, elle résulte de l'existence des forces de Van Der Waals entre l'inhibiteur et le métal.

Parmi les inhibiteur de corrosion les plus utilisés dans les champs pétroliers on trouve le **Cortron 7130** de Composition : Ethylène-glycol, 2-Butoxyéthanol, Acide thioglycolique, Alkyl amin, quaternaire ammonium. Cette inhibiteur commerciale donne une efficacité de **87.43%** a une concentration de **30 ppm**.

La comparaison des résultats obtenus par les MES avec ceux de **Cortron 7130** donne les résultats suivants :

- L'efficacité de  $C_{12}$ MES à 30 ppm est 70% → moins efficace que le **Cortron 7130**
- L'efficacité de  $C_{14}$ MES à 30 ppm est 76.60 → moins efficace que le **Cortron 7130**
- L'efficacité de  $C_{16}$ MES à 30 ppm est 98.19 → plus efficace que le **Cortron 7130** et même a une concentration de 10ppm le  $C_{16}$ MES donne une efficacité de 88.15% qui est supérieure à celle de **Cortron 7130**, donc le  $C_{16}$ MES est plus influent que le **Cortron 7130**

### III. Etude d'efficacité des MES dans l'inhibition de formation des dépôts de sulfate de baryum et carbonates de calcium :

#### III.1. Les dépôts de sulfate de baryum :

Le mélange des eaux d'injection et des eaux de gisement donne naissance à la formation des dépôts dont le plus néfaste est sans doute le sulfate de baryum, insoluble même en présence des acides minéraux forts.

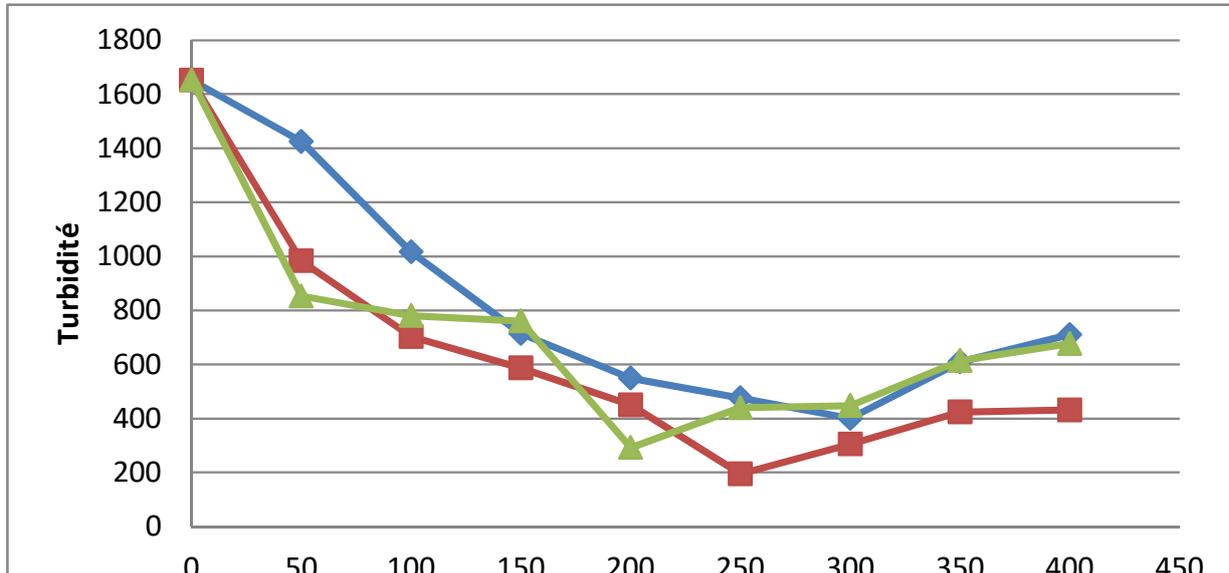
Dans cette partie de travail, on s'est intéressées à l'étude du pouvoir anti- dépôt des MES dans la formation du sulfate de baryum. Afin de réduire la formation des dépôts de  $BaSO_4$ , le mélange d'eau d'injection et d'eau de gisement est traité avec le C<sub>12</sub>-MES, le C<sub>14</sub>-MES, et le C<sub>16</sub>-MES. Les concentrations utilisées vont de 0 ppm jusqu'à 400 ppm. La méthode utilisée repose sur la mesure de la turbidité de la solution pour évaluer la quantité des  $BaSO_4$  formée après agitation de 100 ml du mélange eau d'injection- eau de gisement en absence et en présence des MES à différentes concentrations pendant 1h et à 20°C. Les résultats de ce test sont regroupés dans le tableau N°1.

**Tableau N°III-1** : Variation de la turbidité en fonction de la concentration des MES.

Concentration (ppm)	Turbidité (NTU)		
	C <sub>12</sub> -MES	C <sub>14</sub> -MES	C <sub>16</sub> -MES
00	1652	1652	1652
50	1425	983	853
100	1016	703	780
150	714	587	760
200	549	584	292
250	476	195	440
300	400	205	448
350	609	424	614
400	710	432	677

## Chapitre III | Pouvoir anti dépôt des MES

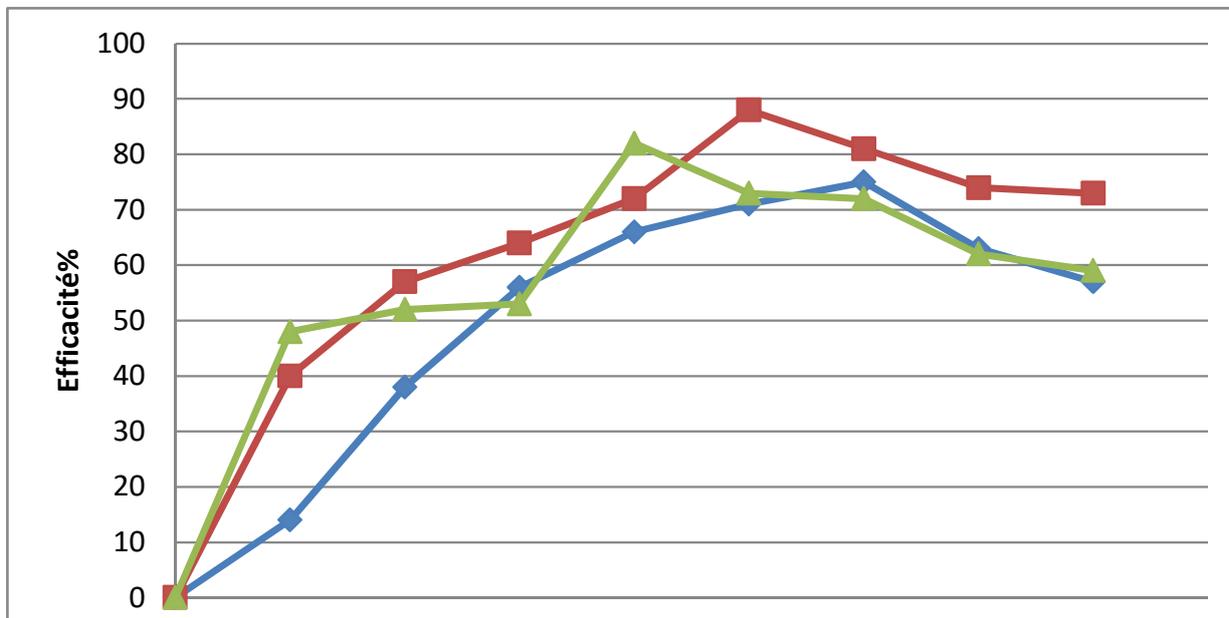
La Figure N°III-1 représente l'évolution de la turbidité des mélanges eau d'injection- eau de gisement en présence des MES a différente concentration.



**Figure III-1 :** Evolution de la turbidité des mélanges eau d'injection- eau

de gisement en présence des MES a différente concentration.

La figure N°III-2 représente l'évolution d'efficacité des MES dans l'inhibition de formation des dépôts de BaSO<sub>4</sub>.



**Figure N° III-2 :** Evolution de l'efficacité des MES dans inhibition de

formation des BaSO<sub>4</sub> a différente concentration.

En se basant sur le graphique de la figure N°III-2 nous avons remarqué que les trois produits C<sub>12</sub>-MES, C<sub>14</sub>-MES, et C<sub>16</sub>-MES ont donné une bonne efficacité, elle atteint 88% pour le C<sub>16</sub>MES a une concentration de 250ppm, 82% pour C<sub>14</sub>MES à 200 ppm, et 75% pour C<sub>12</sub>MES à 300 ppm, cela peut être expliqué par leur pouvoir de maintenir les cristaux de dépôts à leur stade initial en empêchant la croissance cristalline.

Les cristaux de dépôts ainsi formés restent en solution durant le transfert de l'eau vers la roche réservoir et après la phase de séparation en surface, pour augmenter la solubilité ou la dispersion du sulfate de baryum dans le milieu et de modifier la structure du cristal de sulfate de baryum [64].

### **III.2. les dépôts de carbonates de calcium :**

Le dépôt de sels inorganiques, globalement qualifiés de tartre est un problème fréquent dans les opérations visant à la récupération du pétrole Le carbonate de calcium se forme par modification des équilibres thermodynamiques liés aux variations de pression et de température.

Nous avons également étudié l'effet de l'ajout des MES à différentes concentrations sur la variation de la dureté totale de l'eau d'injection par la détermination du TH (titre hydrotimétrique complet).

La méthode est basée sur la mesure de la dureté de l'eau en absence et en présence des MES à différentes concentrations après avoir chauffé les solutions a 100°C pendant 20min.

les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau N° III-2.

**Tableau N°III-2 :** tableau donnant la dureté en fonction des concentrations des MES

Concentration (ppm)	Dureté TH (°F)		
	C <sub>12</sub> MES	C <sub>14</sub> MES	C <sub>16</sub> MES
0	195	195	195
5	195	195	194
10	194	196	196
15	196	195	195
20	195	196	195
25	195	195	196
30	195	195	195
35	195	196	195

D'après les résultats obtenus dans le tableau N°III.2, nous remarquons qu'il n'y a pas une grande variation entre le résultat de la dureté de l'essai à blanc et les résultats obtenus en présence des MES. Ceci montre que les MES n'ont pas empêché la formation du CaCO<sub>3</sub>, mais en même temps, à faible concentration (la plage étudiée), les MES ne favorisent pas la formation de dépôts de carbonate de calcium, ce qui explique leurs efficacité même dans des eaux de très forte dureté, ceci rejoint ce qui a été rapporté dans la littérature par David W. Roberts [62] que les MES ont une tolérance aux ions calcium (Ca<sup>++</sup>) et magnésium (Mg<sup>++</sup>) et donc résistants à une eau dure.

# Conclusion

Notre étude concerne le volet environnement par rapport à la biodégradation, les pouvoirs anti-dépôt, anticalcaire, et inhibiteur de corrosion pour laquelle nous avons obtenu des bons résultats.

L'étude de la biodégradabilité des méthyl esters sulfonates de sodium est nécessaire pour valider à plus grande échelle leur utilisation dans des applications potentielles en cosmétologie, détergence, et même voire dans des applications à plus haute valeur (pharmaceutique) sans se soucier du risque de leur rejet dans le milieu récepteur.

Les membres de l'Association Française des Industries de la détergence, de l'entretien et des produits d'hygiène industrielle (AFISE) avaient déjà pris en compte depuis des décennies la grande importance de la biodégradabilité pour la sauvegarde de l'environnement, tous les agents de surface sont maintenant encadrés de façon beaucoup plus complète et plus stricte que dans le passé par rapport à leur rejet dans le milieu récepteur et leur mise sur le marché par l'avènement de la réglementation Algérienne, la norme OMS, la réglementation REACH et les normes ISO.

Les essais de la  $DBO_{28}$  de la méthode respirométrique ont montré que les méthyl esters sulfonates de sodium se dégradent au bout de quatre jours à des différents pourcentages de biodégradation, à savoir : 88% pour le  $C_{12}$ -MES, 67% pour le  $C_{14}$ -MES, et 70% pour le  $C_{16}$ -MES, ce qui les classe en classe facilement biodégradables.

Les méthyl esters sulfonates de sodium sont de bons inhibiteurs de corrosion de l'acier au carbone en milieu acide. Leur efficacité inhibitrice augmente avec la concentration et atteint une valeur maximale de 98% pour  $C_{16}$ -MES à 50ppm par la méthode de résistance de polarisation linéaire. Comparé aux inhibiteurs de corrosion commerciaux et au SDS qui représente un tensioactif anionique commercial de référence, ils sont très efficaces dans l'inhibition de corrosion. Ils inhibent la corrosion par adsorption sur la surface du métal pour construire un film protecteur. Ceci a été confirmé par les deux méthodes utilisées: la méthode de la perte de masse, et la méthode de la résistance de polarisation linéaire.

Les méthyl esters sulfonates de sodium sont de bons anti-dépôts de formation du sulfate de baryum selon le test de mesure de turbidité, ils ont un pouvoir important dans la maintien des cristaux de dépôts en solution durant le transfert de l'eau vers la roche réservoir, pour augmenter la solubilité ou la dispersion du sulfate de baryum dans le milieu.

Cependant, concernant le pouvoir anti-calcaire, les méthyl esters sulfonates de sodium n'ont pas empêché la formation du  $\text{CaCO}_3$ , mais en même temps, ils n'ont pas favorisé pas sa formation.

Les méthyl esters sulfonates de sodium possèdent des très bonnes propriétés tensio-actives, ce qui leur permet d'être utilisés dans plusieurs domaines, ceci est un avantage pour leur facilité de production, leur faible coût de production, leur faible toxicité, et leur bonne biodégradabilité qui a été démontrée dans notre étude.

## Annexe 1

---

### **Biodégradabilité :**

### **Préparation des solutions a, b, c, et d :**

- **Solution a :**

-Dihydrogénophosphate de potassium anhydre ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) 8,5 g,

-Monohydrogénophosphate de dipotassium anhydre ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ) 21,75 g,

-Monohydrogénophosphate de disodiumdihydraté ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4,2\text{H}_2\text{O}$ ) 33,4 g,

- Chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) 0,5 g,

Dissoudre dans une quantité suffisante d'eau pour compléter à 1 000 ml

NOTE : Afin de vérifier cette solution tampon, il est recommandé d'effectuer un mesurage du pH. Si celui-ci n'est pas d'environ 7,4, il convient de préparer une nouvelle solution.

- **Solution b :**

Dissoudre 22,5 g de sulfate de magnésium heptahydraté ( $\text{MgSO}_4,7\text{H}_2\text{O}$ ) dans l'eau et compléter à 1 000 ml.

- **Solution c :**

Dissoudre 36,4 g de chlorure de calcium dihydraté ( $\text{CaCl}_2,2\text{H}_2\text{O}$ ) dans l'eau et compléter à 1000 ml.

- **Solution d :**

Dissoudre 0,25 g de chlorure de fer(III) hexahydraté ( $\text{FeCl}_3,6\text{H}_2\text{O}$ ) dans l'eau et compléter à 1000 ml. Pour éviter les précipités, préparer cette solution juste avant emploi ou ajouter une goutte d'acide chlorhydrique concentré (HCl).

### **Composé de référence :**

On utilise comme composé de référence un composé organique de biodégradabilité connue, le sodium d'acetate, qui a un degré de dégradation supérieur à 60 %. Préparer la solution mère du composé de référence dans le milieu d'essai, pour obtenir une concentration finale de 100mgde composé de référence par litre de milieu d'essai.

### **Composé d'essai :**

Préparer une solution mère de composé d'essai suffisamment soluble dans l'eau, dans le milieu d'essai et ajouter dans les récipients d'essai une quantité suffisante de cette solution pour obtenir une concentration finale de 100 mg de composé d'essai par litre.



Dispositif pour mesurer la demande biochimique en oxygène.

### **Mesure de la demande chimique en oxygène DCO:**

La mesure de la demande chimique en oxygène est faite par la méthode de « digestion auréacteur». Après homogénéisation des échantillons, 2 ml sont prélevés et introduits dans des tubes à DCO, puis incubés en présence d'un témoin à 150 °C pendant 2 heures dans un réacteur (appareil de chauffage multitubes) de DCO de marque HACH-Modèle (HT200 S).

Après refroidissement des tubes, la valeur de la DCO de l'échantillon est lue en mg/l, au spectrophotomètre de marque HACH DR/2010, à la longueur d'onde 620 nm.

# Annexe 1



Réacteur HACH-Modèle (HT200 S).spectrophotomètre HACH DR/2010

## Références bibliographiques

---

- [1] Dossier pédagogique à destination des enseignants en vue de la préparation d'activités pédagogiques, ECOLE de la mer, 2015.
- [2] R. Salghi, Cours, Ecole nationale des sciences appliquées-AGADIR, 2006/2007.
- [3] Catalogue CECA, division produits chimique pétroliers, 1975.
- [4] J.F Gaminier, Prospérité des fluides de gisement, France, 1986.
- [5] R. Cosse, Technique d'exploitation pétrolière, Edition 1986.
- [6] Manuel du traitement des eaux d'injection, Edition TECHNIP, Paris, 1976.
- [7] Traitement des eaux usées urbaines par boues activées au niveau de la ville de Bordj Bou Arreridj en Algérie effectué par la station d'épuration des eaux usées ONA.
- [8] Dictionnaire le petit robert, Edition 2011.
- [9] Catherine.A Thèse de doctorat : Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif Université de Toulouse, 2009.
- [10] Chaterbach. A Thèse de magister : Etude et synthèse de composés tensioactifs à base de souches naturelles et obtention de détergents industriels biodégradables, Université mentouri constantine 2007/2008.
- [11] Rapport de l'institut français de recherche pour l'exploitation de la mer IFREMER, 1995 Guy Thoumelin, Les tensioactifs dans les eaux douces et marines Analyse, comportement, ecotoxicologie.
- [12] Romain.B Thèse de doctorat : Synthèse, physicochimie et polymérisation de tensioactifs paires d'ions dérivés du norborne, Université de Toulouse.
- [13] Khodja.M Thèse de doctorat : Les fluides de forages : études des performances et considérations environnementales, 2008.
- [14] Begbeg Amel, Thèse de magistère : Importance des considérations environnementales dans l'étude des performances des additifs utilisés dans les fluides de forage, université M'HAMED BOUGARA BOUMERDES ,2007/2008.
- [15] F. Krafft, H. Wiglow 1995.
- [16] Kouache.A Thèse de magistère : Ammonium quaternaire du platformat synthèse et application a l'inhibition de la corrosion acide d'acier, Université Saad dahlab Blida 2011/2012.
- [17] R.Chaghi Thèse de doctorat : «Etude de la solubilisation des produits organiques à faible masse moléculaire dans un système micellaire», Université de Montpellier II, 2007.
- [18] A. Berthold, 1983.
- [19] MATHIS.A Bulletin de l'union des physiciens : Les produits tensioactifs, 1992

## Références bibliographiques

---

- [20] Zenasni.C Mémoire de Master: étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux par des copolymères à base de poly (4-VINYLPYRIDINE), 2013.
- [21] Virginie neto. Thèse de doctorat: Nouvelles méthodes d'élaboration de tensioactifs glycosylés par métathèse croisée et cycloaddition 1,3-dipolaire.
- [22] E.Mayot, 2007.
- [23] D. Myers (1988) Surfactant Science and Technology, VCH, New York.
- [24] P. Szumala, H. Szela, 2012.
- [25] R. Colson, 1974.
- [26] A.Asselah, 2014.
- [27] Henkel, SustainabilityReport, 2010.
- [28] CEFIC, 2013.
- [29] INRS, 2005.
- [30] D. Henny, 2012.
- [31] Journal officiel Algérien (JORADP), 1993 et 2006
- [32] F. Ramade, 2011.
- [33] Journal Officiel de l'Union Européenne du 31 mars 2004.
- [34] M.soltani Thèse de doctorat : Université PARIS 6 Distribution lipidique et voies métaboliques chez quatre bactéries Gram-négatives hydrocarbonoclastes, Variation en fonction de la source de carbone.
- [35] K.Rebihhi thèse d'ingénieur : Biodégradabilité des boues de forages en cas de pertes dans les formations 2001/2002.
- [36] Aurore Cadoret. Thèse de doctorat : D-evenir des sulfonates et des alkylbenzène linéaires (LAS) dans les milieux environnementaux 2005.
- [37] Khelil samira Thèse de master : Etude de l'efficacité d'utiliser un tensioactif comme émulsifiant pour le lavage des sols contaminés par les hydrocarbures, Université de ougla 2012/2013.
- [38] Norme NF EN 29439 : Qualité de l'eau – évaluation en milieu aqueux de la biodégradabilité aérobie ultime des composés organiques par dosage du dioxyde de carbone dégagé.
- [39] R.VAILLANT,« Protection de la qualité des eaux et maîtrise de la pollution, contrôle de déversement d'eau polluée», EYROLLES, Paris, 1973.
- [40] «Qualité de l'eau, et de sol» ISO9408 1999.
- [41] Rapport du CDR : sélection des produits chimiques pour la biodégradabilité anaérobie.
- [42] Biodégradabilité et détergent, AFISE, 2006.

## Références bibliographiques

---

- [43] OCDE lignes directrices 301F.
- [44] M. Khenadeki Amine thèse de magister : Etude théorique et expérimentale de l'effet d'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone par les dérivées de base de Schiff en milieu acide chlorhydrique.
- [45] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, (TM volume 12) 3<sup>ème</sup> édition.
- [46] J. Louis Crolet, «corrosion dans la production de pétrole et de gaz», Corrosion et anticorrosion, Pratique industrielle, Hermes Science Publications,(2002).
- [47] Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel, Comité des techniciens. Circuits eau de mer : traitement et matériaux, éditions Technip Paris, (1993).
- [48] T.Lasnouni, Thèse de doctorat : Emploi d'acides aminés dans la lutte contre la corrosion d'un acier au carbone en milieux aqueux de NaCl et d'acide H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Université de Tizi-Ouzou, (2009).
- [49] SRISUWAN Nakarin. Docteur de l'Institut National Polytechnique de Toulouse Ecole Doctorale : Sciences de la matière Spécialité : Science et Génie des Matériaux.
- [50] Pascale Bommersbach Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques.
- [51] Cruz, J.; Martinez, R.; Genesca, J.; Garcia-Ochoa, E., Experimental and theoretical study of 1-(2-ethylamino)-2-methylimidazoline as an inhibitor of carbon steel corrosion in acid media. Journal of Electroanalytical Chemistry 2004, 566 (1), 111-121.
- [52] S.CHAKRI Thèse de doctorat : Compréhension des mécanismes d'inhibition de la corrosion des armatures métalliques des bétons par des molécules d'origine biologique, Université Pierre et Marie Curie 2015/2016.
- [53] B.MEZHOUD Thèse de magister : Synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers, Université MENTOURI-CONSTANTINE 2011/2012.
- [54] F.Tiliouine Thèse de DUEA : Étude des facteurs influencent la formation des dépôts de sels dans les eaux de gisement et d'injection, Université de M'HAMED BOUGARA BOUMERDES 2008/2009.
- [55] Division production chimiques pétroliers Industrie de pétrolières, CATALOGUE CECA.
- [56] F.Tiliouine, Rapport : Etude de l'effet de la salinité sur la solubilité des sulfates et des carbonates, CRD-1996.
- [57] Thèse d'ingénieur Recherche d'inhibiteur de dépôts des sulfates à base de produits phosphatés Algériens, INHC BOUME RDES, 1998.

## Références bibliographiques

---

- [58] Calcul prévisionnel de formation des dépôts de  $\text{CaCO}_3$  dans les champs pétroliers en particulier le champ d'EI BORMA, INHC BOUMERDES 1998.
- [59] F.Tiliouine Thèse de DUEA : Étude des facteurs influencent la formation des dépôts de sels dans les eaux de gisement et d'injection, université de M'HAMED BOUGARA BOUMERDES 2008/2009.
- [60] Rapport de recherche : problématiques des dépôts dans les champs pétrolier, CRD SONATRAH, Boumerdes 2004.
- [61] Journal of oil palm Research Vol16No.1June 2004.
- [62] Biorenewable Resources No. 5 / March 2008.
- [63] International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE Anti-corrosion Ability of Surfactants.
- [64] Brevet USA4898699 Method for bonding a porous metal layer to a cermet surface .